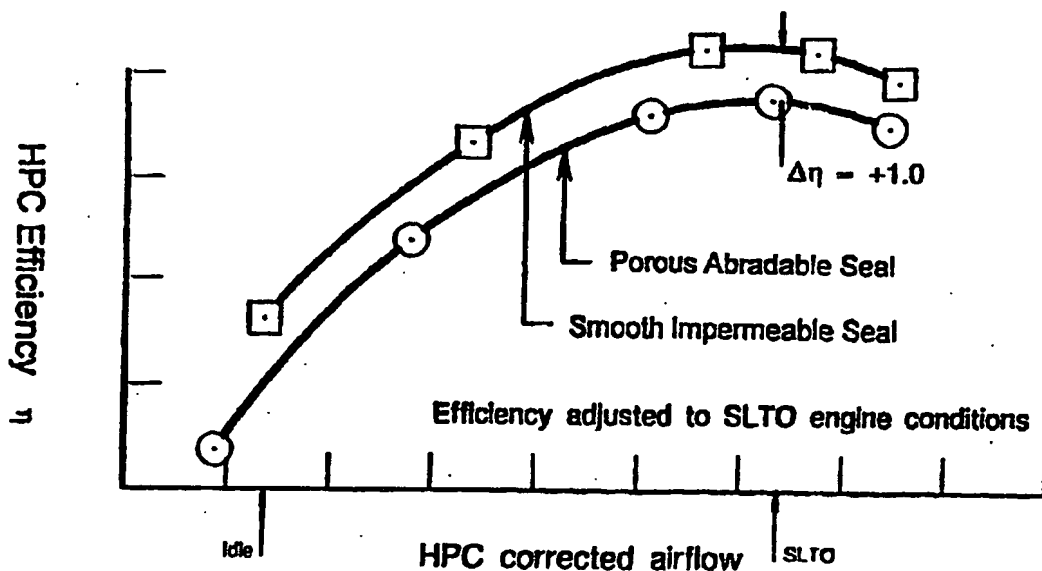


**PCT**WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification <sup>6</sup>:</b> <b>C23C 4/02</b>	<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> <b>WO 95/12004</b> <b>(43) International Publication Date:</b> 4 May 1995 (04.05.95)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/US94/12431 <b>(22) International Filing Date:</b> 28 October 1994 (28.10.94) <b>(30) Priority Data:</b> 145,896 29 October 1993 (29.10.93) US <b>(71) Applicant:</b> UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION [US/US]; United Technologies Building, Hartford, CT 06101 (US). <b>(72) Inventors:</b> SILEO, Gerard, A.; 1418 Ocean Dunes Circle, Jupiter, FL 33477 (US). APPLEBY, John, W.; 11832 Banyan Street, Palm Beach Gardens, FL 33410 (US). NARSAVAGE, Stephen, T.; 19646 Red Maple Lane, Jupiter, FL 33458 (US). ALENT, Francis, X.; 2060 Southwest Lance Avenue, Port St. Lucie, FL 34953 (US). DAVIS, Charles, G.; 5806 Keith Road, Jupiter, FL 33458 (US). <b>(74) Agent:</b> SOHL, Charles, E.; United Technologies Corporation, Pratt & Whitney, Patent Department, 400 Main Street, East Hartford, CT 06108 (US).		<b>(81) Designated States:</b> JP, KP, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). <b>Published</b> <i>With international search report.</i> <i>Before the expiration of the time limit for amending the</i> <i>claims and to be republished in the event of the receipt of</i> <i>amendments.</i>

**(54) Title:** PLASMA SPRAYED ABRADABLE SEALS FOR GAS TURBINE ENGINES**(57) Abstract**

A gas turbine abradable seal is prepared by plasma spraying an oxidation resistant metallic material and boron nitride. The resultant structure comprises a metallic matrix encompassing a lubricating amount of boron nitride, with porosity of less than about 15 percent and a fabricated surface roughness of less than about 600 microinches. The reduced surface roughness and substantially reduced permeability of this seal provide substantially enhanced engine efficiency, and improved durability.

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	GB	United Kingdom	MR	Mauritania
AU	Australia	GE	Georgia	MW	Malawi
BB	Barbados	GN	Guinea	NE	Niger
BE	Belgium	GR	Greece	NL	Netherlands
BF	Burkina Faso	HU	Hungary	NO	Norway
BG	Bulgaria	IE	Ireland	NZ	New Zealand
BJ	Benin	IT	Italy	PL	Poland
BR	Brazil	JP	Japan	PT	Portugal
BY	Belarus	KE	Kenya	RO	Romania
CA	Canada	KG	Kyrgyzstan	RU	Russian Federation
CF	Central African Republic	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CG	Congo	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CH	Switzerland	KZ	Kazakhstan	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovakia
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxembourg	TD	Chad
CS	Czechoslovakia	LV	Latvia	TG	Togo
CZ	Czech Republic	MC	Monaco	TJ	Tajikistan
DE	Germany	MD	Republic of Moldova	TT	Trinidad and Tobago
DK	Denmark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Spain	ML	Mali	US	United States of America
FI	Finland	MN	Mongolia	UZ	Uzbekistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

## PLASMA SPRAYED ABRADABLE SEALS FOR GAS TURBINE ENGINES

### DESCRIPTION

#### Cross Reference to Related Application

5           This is a Continuation-in-Part of Application Serial Number 07/572,271, filed August 24, 1990, in the names of Safai et al, now abandoned.

#### Field of the Invention

10           The present invention relates to plasma sprayed abradable seals for use in gas turbine engines, and more particularly to plasma sprayed metal matrix abradable seals containing boron nitride.

#### Background of the Invention

15           Large gas turbine engines are widely used for aircraft propulsion and for ground based power generation. Such large gas turbine engines are of the axial type, and include a compressor section, a combustor section, and a turbine section, with the compressor section normally preceded by a fan section. Each of the fan, compressor, and turbine sections comprises a plurality of disks mounted on a shaft, with a plurality of airfoil shaped blades projecting radially therefrom. A hollow case surrounds the various engine sections. Located between the disks and projecting inward from the case assembly which surrounds the disks are a plurality of stationary vanes. During operation of the fan, compressor, and turbine sections, axially flowing gases alternately contact moving blades and the stationary vanes. In the fan and compressor sections, air is compressed and the compressed air is combined with fuel and burned in the combustion section to provide high pressure, high temperature gases which flow through the turbine section, where energy is extracted by

20

25

causing the bladed turbine disks to rotate. A portion of this energy is used to operate the compressor section and the fan section.

Engine efficiency depends to a significant extent upon minimizing leakage by control of the gas flow in such a manner as to maximize interaction between the gas stream and the moving and stationary airfoils. A major source of inefficiency is leakage of gas around the tips of the compressor blades, between the blade tips and the engine case. Accordingly, means to improve efficiency by reduction of leakage are increasingly important. Although a close tolerance fit may be obtained by fabricating the mating parts to a very close tolerance range, this fabrication process is extremely costly and time consuming. Further, when the mated assembly is exposed to a high temperature environment and high stress, as when in use, the coefficients of expansion of the mating parts may differ, thus causing the clearance space to either increase or decrease. The latter condition would result in a frictional contact between blades and housing, causing elevation of temperatures and possible damage to one or both members. On the other hand, increased clearance space would permit gas to escape between the compressor blade and housing, thus decreasing efficiency.

One means to increase efficiency is to apply a coating of suitable material to the interior surface of the compressor housing, to reduce leakage between the blade tips and the housing. Various coating techniques have been employed to coat the inside diameter of the compressor housing with an abradable coating that can be worn away by the frictional contact of the compressor blade, to provide a close fitting channel in which the blade tip may travel. Thus, when subjecting the coated assembly to a high temperature and stress environment, the blade and the case may expand or contract without resulting in significant gas leakage between the blade tip and the housing. This abradable coating technique has been employed to not only increase the efficiency of the

compressor, but to also provide a relatively speedy and inexpensive method for restoring excessively worn turbine engine parts to service.

As generally mentioned in U.S. Patents 3,879,831 to Rigney et al, and 3,084,064 to Cowden et al, abradable seals must have a peculiar combination of properties. They must be resistant to erosion from the high velocity, high temperature gas streams which at times may carry fine particulate matter with them. However, they must also be subject to removal (i.e. abrading) when contacted by the tip of a high speed blade, so that the tip of the blade is not degraded. It is critical that the housing coating abrade rather than wear the blade tip, since a decrease in blade tip size will increase clearance between the blade tip and the housing all around the circumference, resulting in a greater increase in gas leakage than would result from abrasion of only a small arc of the coating around the circumference of the housing. Conventionally, the tip of the blade is coated with a highly erosion resistant material.

The abradable coating must also be structurally sound to resist failure at points other than where contacted by the blade tip, must resist the thermal and vibratory strains imposed upon it in use, and must be readily fabricated in a reproducible and cost efficient manner. Considerable effort has gone into the development of abradable seals having the desired combination of properties. The present invention is reflective of that continuing effort.

One form of abradable seal developed in the past was a porous structure, obtained by use of a fugitive material in the precursor article. In the prior art, pressing and sintering and other metallurgical techniques have been used together with thermal spraying to produce porous structures. Metal deposits with densities as low as 75 - 85 percent may be applied by plasma spraying. However, to obtain densities lower than this, which were formerly believed to be desirable for abradable seals, it was necessary to incorporate non-metallic materials. Most preferably, a fugitive material such as a water soluble salt or a heat-decomposable

polymer was sprayed with the metal, and then subsequently removed. For example, an abradable seal structure is prepared in accordance with the teachings of Otfinoski et al, U.S. Patent 4,664,973, who teaches spraying a polymethylmethacrylate resin and a nichrome metal, and then removing  
5 the resin by heating the resultant structure to a temperature of about 315°C.

Another form of abradable seal is that prepared by the teachings of Rigney et al, U.S. Patent 3,879,831. This patent discloses an abradable material having a composition of 60 - 80 percent nickel, 2 - 12  
10 percent chromium, 1 - 10 percent cobalt, 4 - 20 percent aluminum, and 3 - 15 percent inert material such as diatomaceous earth, boron nitride, silica glass, mica, etc. Up to 3 percent of a metal such as yttrium, hafnium, or lanthanum may also be present. The abradable materials produced by this reference are characterized by a high degree of porosity,  
15 oxidation resistance, low thermal conductivity, and the ability to be abraded away cleanly in a localized area.

Similarly, U.S. Patent 3,084,064 deals with the preparation of abradable coatings on turbine surfaces by flame spraying nichrome and from 2 to 20 weight percent of a finely divided powder of a high melting  
20 material such as boron nitride, carbon, graphite, or magnesium oxide. The abradable characteristics of this coating are believed to be due to the dispersed material preventing formation of a solid, dense, strongly cohesive metal phase. In other words, the high melting powder permits the surface to easily flake off in relatively uniform particles when  
25 subjected to an abrading force.

Although these various methods produce abradable coatings usable for turbine applications and the like, they have disadvantages of either providing coatings which are hard to chip off in small discreet amounts by friction contact so as to provide a well defined blade tip  
30 channel having no large cavities through which gases may escape, or

producing an interconnected porous surface layer which in itself permits the escape of gases, thus lowering efficiency.

Accordingly, it is an objective of the present invention to provide an improved seal system which contributes to engine efficiency by providing a compressor seal, which while abradable and smooth, is impermeable to gas flow. It is a further object of the present invention to provide a compressor seal comprising plasma sprayed metal matrix, a lubricating amount of boron nitride second phase, and porosity which is not interconnected.

10

### SUMMARY OF THE INVENTION

15

20

25

30

According to the present invention, an improved plasma sprayed abradable seal is provided by plasma spraying a mixture of oxidation resistant metallic particles and boron nitride particles, utilizing multiple port injection. The boron nitride, which does not melt under atmospheric conditions but sublimates at about 5200°F, is essentially unaffected by the plasma spray process. The abradable mixture of oxidation resistant metal and boron nitride includes only from about 5 to about 15 percent by volume porosity, as opposed to prior art abradable compressor seals which typically contained 30 percent or more porosity. Further, the plasma sprayed metallic seals described in this invention typically have a surface roughness as applied of about 150 microinches, and after operation of the engine, a typical surface roughness of from about 100 to about 600 microinches. Prior art plasma sprayed porous abradable seals typically have had surface roughness in the as applied state which ranged from about 600 to about 800 microinches, with surface roughness typically 1000 to 1200 microinches after engine operation. This significant improvement in surface roughness, and elimination of interconnected porosity, greatly improves compressor efficiency, by up to 1.0%, or higher. In the present invention, the boron nitride may be regarded as filling most of the porosity found in previously used porous metallic

sprayed abradable seals, as well as acting as a lubricant. Thus, permeation through the seal, and back leakage of gas is eliminated. Such elimination of permeation also increases durability of the seal, and decreases internal surface oxidation of the seal, particularly at elevated temperatures.

The present invention not only includes an abradable seal product but also the process for making the same, and more particularly encompasses a method wherein a bond layer is applied to the surface of an assembly, such as the inner case, by plasma spraying a dense, low porosity layer of an oxidation resistant superalloy, followed by over coating the bond coat with a low porosity plasma sprayed layer of a blend of the same oxidation resistant superalloy and sufficient hexagonal boron nitride lubricant powder to provide an abradable seal having from 20 to 45 volume percent boron nitride. The plasma spray application of both the bond layer and the abradable layer is by multiple port plasma gun, controlled so as to provide an abradable seal layer having less than 15 volume percent porosity.

The foregoing and other features and advantages of the present invention will become more apparent from the following descriptions.

#### **Brief Description of the Drawings**

Figure 1 illustrates a cross-section of a typical gas turbine engine.

Figure 2 illustrates erosion rig test results.

Figure 3 illustrates results of efficiency tests.

Figure 4 illustrates the effect of permeability on efficiency.

#### **Description of the Invention**

The present invention relates to seals having particular utility in gas turbine engines, particularly those of the axial flow type. Such engines include alternate rows of stationary vanes and moving blades with the blades being attached at the periphery of shaft mounted rotating disks.



Figure 1 illustrates a cross-section of a portion of a modern gas turbine engine. Components important to understanding the present invention include a plurality of rotatable disks 1 upon whose outer periphery are mounted a plurality of blades 2. The blades rotate within the inner case 3 and are closely spaced thereto. Minimum leakage between the blades and the inner case is achieved by the provision of a seal 4 (the outer air seal), mounted on the inner case.

Mounted within and upon the inner case 3 are a plurality of vanes 5 on whose inner, free ends 6 is mounted another seal 7 (the inner air seal) which is closely spaced to knife edges 8 mounted on extensions of the disks 1. The knife edge 8 and inner air seal 7 cooperate to reduce leakage and improve efficiency. In an alternate engine scheme, the disks do not have integral projections, but are separated by spacers upon which knife edges may be mounted.

The abratable seals of the present invention are typically seal 4, located on the inner case 3 adjacent to the free ends of the blades 2 (the outer air seal), and seal 7, on the free ends 6 of the vanes 5 (the inner air seal). The seals of the present invention are preferably mounted on stationary substrates arranged to engage moving components.

The requirements for abratable seals for gas turbine engines include abrasability, spall resistance, and erosion resistance. In addition, due to increasing demand for improved performance, economy, and durability, abratable seals are also required to exhibit gas impermeability, smooth surface, and oxidation resistance at high temperatures. In the case of abrasability, the seal is the sacrificial element, and it is desirable to minimize blade wear. Spallation resistance is desirable to eliminate domestic object damage, i.e. damage to the blades or other engine components by materials separated from internal surfaces. Erosion resistance is required to maintain clearances throughout the life of the engine, and thus maintain performance characteristics. Conventional commercial turbine engines have exhibited a two percent increase in air

flow around blade tips as a result of seal erosion after approximately 3000 flights. Much of this may be attributed to erosion of the abradable seal and blade airfoil surface, and to rub interactions between the blade tips and the seal. Additionally, gas impermeability is required to minimize  
5 flow through the seal itself. It has been shown that impermeable seals with a smooth surface finish improve overall compressor efficiency by about one percent as compared to conventional permeable seals. In addition, impermeability of the seal prevents fine particle, e.g. dust or grit, entrapment which can act as an abrasive against the blade tips, thus  
10 wearing them unevenly. Smooth surface finishes in the gas path improve overall airflow, also contributing to efficiency. Finally, oxidation resistance is required due to increases in compressor operating temperatures, which are expected to reach 1400°F to 1600°F in the foreseeable future. Long term oxidation resistance also improves the erosion rate of  
15 abradable materials.

The abradable seal of the present invention is applied by use of a plasma spray process, with plasma spray conditions preferably selected to provide a high energy plasma spray to minimize porosity and control density, thereby essentially eliminating permeability. Preferably, a  
20 multiple port plasma gun, such as that shown in U.S. Patent 4,696,855, incorporated herein by reference, is utilized. This gun allows injection of the matrix metal powder and the boron nitride powder at different points, thus permitting the metal to be in the plasma for a shorter period of time, while the more refractory boron nitride is in the plasma for a longer  
25 period of time. Use of a high energy plasma gun reduces coating porosity, to a level of preferably less than fifteen volume percent, and substantially increases erosion resistance and homogeneity. The flame sprayed process which has been used to apply abradable coatings in the prior art is a lower energy process which typically produces coatings with  
30 thirty to sixty volume percent porosity. In contrast, the metal content of the coating prepared in accordance with the present invention is from

about 50 to about 65 volume percent, and the coating has a bulk density greater than about 3.6 grams/cc, preferably from about 3.7 to about 5.3 grams/cc, and most preferably from about 3.8 to 5.2 grams/cc.

5           Use of a multiple port plasma spray gun permits in situ mixing of the constituents of the abradable seal, and permits the seal material to be tailored to suit the engine application and environment. For example, in military engine applications, where gas path velocities are relatively high, erosion resistance is of paramount importance. Seal density, and thus erosion resistance and abradability, can be varied in situ by varying  
10           the ratio of constituents delivered to the plasma spray torch. Power input to the plasma torch may also be varied in situ to tailor seal properties. In general, erosion resistance may be increased by increasing inter-particulate bonding by increasing power levels. This, however, will decrease abradability. The use of independent powder injection and carrier gas  
15           flows for each constituent permits the component materials to be injected at optimal locations for their physical and thermal properties. High temperature refractory materials may be injected deep into the central core of the plasma, while less refractory materials may be injected into cooler regions, thus minimizing excess heating and thermal stress build-up in the  
20           coating.

          A key element in plasma spray technology is the interaction between the injected powder material and the plasma plume, in terms of heat transfer and dwell time. In order to efficiently deposit plasma sprayed coatings, the optimal choice of coating parameters and injector  
25           configuration must be made. Particle distributions within the plasma jet are of particular importance due to effect upon coating density, quality, deposit efficiency, and reproducibility. It has been found that increasing the number of particle injection points into the plasma spray plume tends to increase the distribution of the particles in the central core of the  
30           plasma, and thus provide more uniform particle heating and dwell times. This is of particular importance when depositing relatively refractory

materials, such as boron nitride. For the present invention, the maximum practical number of injection ports, three metallic and three boron nitride, has been utilized to take advantage of this phenomenon.

5       The fact that the ratios of constituent materials may be varied in situ makes this process suitable for automation and control by intelligent processing. In situ measurements of coating density by gamma back spatter or radiation attenuation may be fed to computer algorithms and a process controller to accomplish ratio control. Automated measurement of thickness, such as by capacitance eddy current measurement, taken in  
10       conjunction with measurement of constituent flow, enables automatic determination of seal density, which may be established as the acceptance criteria.

      The plasma spray application of the metallic and boron nitride constituents may be carried out using conventional commercially available  
15       multiple port plasma spray torches. Preferably, a multiple injection face plate incorporating three injection ports for the boron nitride and three injection ports for the metallic constituent is used. In addition, it is helpful for the face plate to incorporate automatic cleaning ports to inject air, or an inert gas, to periodically clean the powder ports. In this  
20       manner, the process was continued until the entire desired thickness of abradable was deposited. Spray processing may be achieved, with the application of material in excess of 0.100 inches thick, using such apparatus, with acceptable thermal stress build-up and no seal spallation. Thus, we have been able to obtain thick homogeneous coatings exhibiting  
25       proper structure and adhesion strength. Whereas thermally sprayed seals of the past have improved initial performance, the plasma sprayed seals of the present invention provide sustained performance benefits over the life of the engine. As indicated, the seal density may be used as the quality acceptance criteria, since this property correlates well to seal  
30       performance, provided that the plasma spray parameters are held within preset tolerance bands. The best method to determine seal density is by

way of a non-destructive gauge in which gamma radiation is passed through the abradable layer and the attenuation of the radiation intensity is measured and subsequently used to calculate seal density. Such a gauge is taught in US Patent 4,783,341, issued November 8, 1988, to Janowsky et al. Destructive techniques, such as ASTM C-20, may also be utilized to evaluate test tabs produced during a plasma spray operation. Preferably, boron nitride is provided in the form of a powder having a particle size ranging from about 44 to 177 microns, and the oxidation resistant metallic material is provided in the form of particles having particle size of from 44 to 150 microns, preferably from 44 to 105 microns. The boron nitride is a self-lubricating stable filler which is abradable, having a relatively soft crystalline structure, being a hexagonal material which shears readily. A permanent filler, which is resistant to the environment encountered in a gas turbine engine, and which is thermally stable at temperatures up to about 1600°F, boron nitride is present in a lubricating amount, preferably from about 20 to 45 volume percent of the abradable layer.

The oxidation resistant matrix material must have a superior combination of mechanical properties at elevated temperature and resistance to oxidation at elevated temperatures. Creep strength at 1200°F should be comparable to that of such superalloys designated in the industry as MarM 200, IN 100, Inconel 718, Waspaloy, Astroloy, Udimet 500, Hastaloy X, Inconel 625, and other alloys of like nature and composition.

Suitable matrix metals include those nickel based superalloys having high oxidation resistance, preferably exceeding that of Nichrome at 1200°F, and particularly those which demonstrate oxidation resistance as a result of the addition of various combinations of yttrium and hafnium. It has been found that benefits in terms of oxidation resistance may be achieved when yttrium is present within the range of from 0.001 to 0.8 weight percent, and hafnium is present in a range of from 0.10 to

about 1.5 weight percent. Such materials exhibit resistance to rapid oxidation, i.e. do not ignite when exposed to severe rub conditions. Abradable seals of such material do not ignite titanium fires when interacting under severe conditions with blades prepared from titanium alloys.

5

Suitable matrix materials having oxidation resistance exceeding that of nichrome at 1200°F include the following alloys, as set forth in Table I:

TABLE I  
SUITABLE MATRIX MATERIALS

	Alloy 1		Alloy 2		Alloy 3	
	<u>min</u>	<u>max</u>	<u>min</u>	<u>max</u>	<u>min</u>	<u>max</u>
Chromium	5.0	18.0	24.00	26.00	15.00	19.00
Aluminum	3.0	8.0	5.50	6.50	11.80	13.20
Hafnium	0.1	1.0	0.50	1.50	0.10	0.40
Yttrium	0.001	0.09	0.05	0.15	0.40	0.80
Titanium	0	5.0	-	-	-	-
Cobalt	0	20.0	-	-	20.00	24.00
Tungsten	0	15.0	7.50	8.50	-	-
Molybdenum	0	4.0	-	-	-	-
Tantalum	0	12.0	3.50	4.50	-	-
Zirconium	0	0.2	-	-	-	-
Boron	0	0.2	-	-	-	-
Carbon	0	0.2	0.20	0.25	-	0.02
Silicon	-	-	-	-	0.20	0.60
Rhenium	0	7.0	-	-	-	-
Columbium	0	5.0	-	-	-	-
Iron	-	0.2	-	-	-	-
Copper	-	0.1	-	-	-	-
Phosphorous	-	0.01	-	0.01	-	0.010
Sulfur	-	0.01	-	0.01	-	0.010
Lead	-	0.005	-	-	-	0.0025
Bismuth	-	0.001	-	-	-	0.0001
Manganese	-	0.05	-	-	-	-
Nickel + Trace Elements	Remainder		Remainder		Remainder	

Thus, oxidation resistant nickel base superalloys suitable for the present invention encompass a wide range of compositions inclusive of both hafnium and yttrium. Broadly, the alloys may comprise 5 - 26 percent chromium, 3 - 13.2 percent aluminum, 0.1 - 1.5 percent hafnium, .001 - 0.80 percent yttrium, 0 - 5.0 percent titanium, 0 - 24.00 percent cobalt, 0 - 15.00 percent tungsten, 0 - 4.0 percent molybdenum, 0 - 12.0 percent tantalum, 0 - 0.2 percent zirconium, 0 - 0.2 percent boron, 0 - 0.25 percent carbon, 0 - 0.60 percent silicon, 0 - 7.0 percent rhenium, 0 - 5.0 percent columbium, 0 - 0.2 percent iron, 0 - 0.1 percent copper, from 0 - 0.05 percent of each of phosphorous, sulfur, lead, bismuth, and manganese, and the balance essentially nickel and trace elements.

The improvements in oxidation resistance which have been obtained through the addition of coordinated amounts of yttrium and hafnium to nickel-based superalloys have been observed in material which has been produced by powder metallurgy techniques involving rapid solidification. By rapid solidification, it is intended to designate material which is subjected to a cooling rate of greater than about  $10^4$  °C per second. The benefits of rapid solidification include the essential elimination of segregation, which is important because when dealing with only 50 or 100 parts per million (0.005 to 0.010 percent) of an element, it is critical for oxidation resistance that the element be uniformly distributed throughout the alloy and not locally segregated. Accordingly, the preferred matrix powders for plasma spraying are rapidly solidified nickel based superalloy powders having both yttrium and hafnium present, in suitable concentrations to achieve high oxidation resistance. We prefer an alloy containing 5 - 18 percent Cr, 3 - 8 percent Al, 0.1 - 1.0 percent Hf, 0.001 - 0.09 percent Y, 0 - 5 percent Ti, 0 - 20 percent Co, 0 - 15 percent W, 0 - 4 percent Mo, 0 - 12 percent Ta, 0 - 0.2 percent Zr, 0 - 0.2 percent B, 0 - 0.2 percent C, 0 - 7 percent Re, 0 - 5 percent Cb, 3 - 9 percent (Al + Ti), the sum of (W + Ta + Mo + Cb + Re) exceeding 5 percent, and the balance essentially Ni. The ratio of matrix metal to



boron nitride in the abradable seal should fall within the range of 50 - 65 volume percent metal, 20 - 45 volume percent boron nitride, with 5 - 15 volume percent porosity, with the porosity being non-interconnected, thereby limiting permeability. In accordance with the present invention, as previously set forth, it has also been found that the bulk density of the seal should be greater than about 3.6 grams/cc, preferably from about 3.7 to about 5.3 grams/cc, and most preferably from about 3.8 to about 5.2 grams/cc. The relationship of these parameters is shown in Table II, wherein the content of boron nitride is given in volume percent for corresponding bulk densities and porosities.

TABLE II  
BORON NITRIDE CONTENT OF SEAL

	Bulk Density, (gm/cc)	Volume Percent Metal	Volume Percent Porosity		
			5 %	10 %	15 %
15	5.3	66	29	24	19
	5.2	65	30	25	20
	5.1	64	31	26	21
	5.0	63	32	27	22
	5.0	62	33	28	23
20	4.9	61	34	29	24
	4.8	60	35	30	25
	4.7	59	36	31	26
	4.6	58	37	32	27
	4.6	57	38	33	28
25	4.5	56	39	34	29
	4.4	55	40	35	30
	4.4	54	41	36	31
	4.3	53	42	37	32
	4.3	52	43	38	33
30	4.3	51	44	39	34
	3.8	50	45	40	35
	3.5	49	46	41	36
	3.5	48	47	42	37

A non-abradable bond coat comprising an oxidation resistant metal is applied prior to the application of the abrasible coating. Most preferably, this bond coat comprises the same metal as the matrix metal of the abrasible layer, thus reducing galvanic corrosion activity between the bond coat and the abrasible coating layer and is applied by plasma spraying. A typical bond coat thickness is from about 2 to about 20 mils, with a preferred thickness of from 7 to 12 mils. The bond coat is preferably of a density greater than 90 percent of theoretical, does not contain boron nitride, and exhibits low abrasibility relative to the boron nitride containing abrasible layer. Generally, the particle size of the bond coat material may be the same as or of a larger size fraction than that of the abrasible layer, so as to provide a rougher surface and a basis for greater adhesion of the abrasible layer. The combined use of a non-abradable base layer of oxidation resistant superalloy and a low porosity coating, having a lubricating amount of boron nitride, provides a seal with operating capabilities up to about 1600°F, which meets the projected maximum temperature requirements of advanced jet turbine compressors for the near future.

The non-abradable bond coat is considered to be highly beneficial when applied to any metal substrate, and is particularly important and useful in the circumstance where the substrate being coated is titanium, since the bond coat also functions as a barrier layer, inhibiting penetration of the blade and preventing incursion into the titanium. It is critical to reduce the possibility of titanium contacting titanium since this is known to cause a substantial wear problem, and the possibility of sustained titanium combustion. The metal substrate may be prepared for application of the plasma sprayed bond coat layer in known conventional manner.

Following the application of the non-abradable bond coat, the abrasible layer is applied, in a thickness of about 10 to about 200 mils, and preferably from about 20 to 100 mils. After completion of the plasma deposition process, the coating may be stress relieved, for example

at 1000 to 1400°F for one to ten hours, preferably at 1200°F for two to six hours, and machined to a surface roughness of less than 200 micro-inches.

Example 1

5 A comparative example was conducted to evaluate the porosity of a flame sprayed coating with a plasma sprayed coating in accordance with the present invention. A high-porosity nickel-chromium-aluminum-boron nitride composite, comprising Metco 301C-NS powder, used extensively for high temperature abradable coatings, was combustion  
10 sprayed onto a substrate to produce a Metco T301 coating, and subjected to measurement of porosity. A similar coating of an oxidation resistant matrix material plus boron nitride, in accordance with the present invention, was plasma sprayed onto a similar substrate. The parameters and porosities of these coatings are as set forth in Table III, showing  
15 typical volume percentages. The coating of the present invention was considerably less porous.

TABLE III  
FLAME SPRAYED VS. PLASMA SPRAYED COATINGS

	<u>Flame Spray</u>		<u>Plasma Spray</u>	
	Powder	Coating	Powder	Coating
BN	18%	10%	47%	30%
Metal	82%	50%	53%	60%
Porosity	---	40%	---	10%

The flame spray composite was produced using a metal powder having the following composition specification (weight percent):

		<u>Min</u>		<u>Max</u>
5	Chromium	11.50	-	16.00
	Iron	6.00	-	9.50
	Boron Nitride	3.50	-	7.50
	Aluminum	2.50	-	4.50
	Silicon Dioxide	----	-	4.00
10	Organic Solids	----	-	4.00
	Nickel	60.00	-	----

The particle size distribution (sieve size) was (+100), 1 percent maximum; (+120), 10.0 percent maximum; and (-325), 15 percent maximum.

The composition of the matrix material used for the plasma sprayed coating was as follows:

		<u>Min</u>		<u>Max</u>
15	Chromium	8.0	-	10.0
	Aluminum	6.6	-	7.0
	Tungsten	9.0	-	10.0
	Tantalum	2.5	-	3.5
20	Molybdenum	0.1	-	1.2
	Hafnium	0.1	-	0.2
	Yttrium	0.01	-	0.08
	Carbon	----	-	0.02
	Silicon	----	-	0.09
25	Phosphorous	----	-	0.005
	Sulfur	----	-	0.005
	Lead	----	-	2 ppm
	Bismuth	----	-	0.5 ppm
	Manganese	----	-	0.02
30	Iron	----	-	0.1
	Copper	----	-	0.05
	Nickel		Balance	

The particle size distribution (sieve size) was (+140), 1 percent maximum; (+170), 7 percent maximum; (-170, +200), 38 - 48 percent; (-200, +230), 34 - 44 percent; (-230, +270), 10 - 20 percent; (-270), 4 percent maximum; and (-325), 1 percent maximum.

The boron nitride component of the plasma sprayed coating comprised (weight percent):

		<u>Min</u>		<u>Max</u>
5	Boron Nitride	98.0	-	---
	Oxygen	----	-	0.6
	Carbon	----	-	0.2
	Other impurities	----	-	0.3

The particle size distribution (sieve size) of the boron nitride was (+80), 2 percent maximum; (-80, +200), 80 percent minimum; (-200, +325), 16 percent maximum; and (-325), 2 percent maximum. The boron nitride comprised 47 volume percent of the plasma spray powder.

The plasma sprayed coating was applied using a Metco 7 MB plasma spray gun, with a metal powder feed rate of 150 grams per minute and a boron nitride feed rate of 45 grams per minute. The current was set at 470 amps, with a voltage of 78 - 80 volts, using nitrogen as a primary gas at  $33 \pm 3$  SLP/M, and hydrogen as a secondary gas. The coating was applied to a thickness of about 0.115 inches.

It has been shown that plasma spraying inherently produces less porosity and that the deposition efficiency of the constituents is significantly greater than that of the flame spray process. Thus, one obtains a much denser, less porous coating (5 - 15 volume percent, or less, versus 30 - 60 volume percent) utilizing plasma spray than one would obtain by flame spraying the same materials. It should also be noted that due to weaker metal-to-metal bonding and greater porosity in the flame sprayed coatings, flame sprayed materials are typically less erosion resistant than plasma sprayed materials.

#### Example 2

Previous abradable coatings, as indicated, have sought high porosity and low density, in contrast to those of the present invention, which do not depend upon porosity to provide effective abradability rates.

Table IV illustrates blade tip rub results for boron nitride filled seals with different metal contents, made as set forth in Example 1, with the addition of a bond coat of the matrix metal. The surface finish set forth is that of the rub zone.

5

TABLE IV

ABRADABILITY RUB RIG TEST RESULTS

TEST NO.	SEAL DENSITY (gm/cc)	WEAR INDEX	SURFACE FINISH (Microinches)	COMMENT
<u>A) SMOOTH IMPERMEABLE SEAL</u>				
1	4.0	0.002	598	Acceptable
2	4.1	0.002	683	Acceptable
3	4.1	0.002	605	Acceptable
4	4.3	0.002	573	Acceptable
5	4.3	0.002	473	Acceptable
6	4.3	0.002	255	Acceptable
7	4.3	0.020	327	Acceptable
8	4.3	0.030	430	Acceptable
9	4.5	0.001	269	Acceptable
10	4.5	0.040	62	Acceptable
11	4.8	0.090	268	Acceptable
12	5.2	0.001	78	Acceptable
13	5.2	0.020	91	Acceptable
14	5.6	0.070	63	High Temp.
15	5.6	0.055	75	High Temp.
16	5.6	0.030	53	High Temp.
<u>B) CONVENTIONAL POROUS ABRADABLE SEAL</u>				
17	4.5	0.040	29	Cracked
18	5.1	0.060	27	Cracked

In Table IV, the Wear Index represents the average blade wear divided by the sum of rub depth and blade wear, whereby a lower value is to be preferred, and an index less than 0.1 is desired and less than 0.05 is

preferred. When compared to standard porous abradable seals, the boron nitride lubricant filled seals of this invention were found to have equal or better abradability, as measured by wear index, while the porous abradable seals were found to be unacceptable due to their lack of lubricity, which resulted in high temperature and seal cracking due to friction.

Thus, it may be seen that the boron nitride lubricant of the present invention minimizes severe rub interactions which occur between blade tip and seal surface. Such interaction during certain engine operating conditions can significantly increase seal temperatures above ambient, which can cause cracking, glazing of the seal surface, or result in material transfer to the blade tip and subsequent seal spallation. For example, plasma sprayed abradable seals of the present inventions have resulted in blade tip and seal temperatures up to 300°F lower when tested against porous seals utilizing a comparable volume percentage of the same nickel alloy, as a result of reduced friction due to the presence of boron nitride, and increased thermal conductivity due to higher seal density.

Figure 2 illustrates the erosion resistance of the present invention. Feltmetal®, a commonly used porous seal material which comprises fibrous Haynes 188 cobalt based alloy, typically exhibits an erosion rate of from about 0.020 to about 0.065 cc/gram-of-erodant at a density of from about 1.6 to about 2.0 grams/cc, which parameters are outside the limits of this graph. A porous abradable seal, made with Lucite® as a fugitive particulate in the same matrix metal employed in the present invention, typically exhibits an erosion rate of from about 0.020 to about 0.030 cc/gram-of-erodant at a density of from about 2.8 to about 3.5 grams/cc, which parameters are outside the limits of the graph. The present invention, however, exhibits an erosion rate of less than 0.020 cc/gram-of-erodant, and preferably less than 0.010 cc/gram-of-erodant. As illustrated, the increased seal density of the seals containing particulate

boron nitride lubricant provides additional erosion resistance compared to porous seals.

### Example 3

5 Significantly reduced porosity levels in the present seals contribute to reduced surface roughness compared with previous seals. In addition, the improved machinability of metal matrices containing boron nitride further improves the surface finish of the sprayed seals.

10 Table V illustrates the surface roughness of a number of seals made as in Example 1 as compared to the surface roughness of the commercially available porous seal material.

15

TABLE V				
<u>SURFACE ROUGHNESS [MICROINCHES]</u>				
	<u>Porous Seal</u>		<u>Invention</u>	
	<u>Range</u>	<u>Average</u>	<u>Range</u>	<u>Average</u>
As Sprayed	900-1600	1250	375-620	548
20 Single Point Machined	700-900	800	100-600	150

### Example 4

25 Additional abradable seals were prepared as set forth in Example 1, and subjected to permeability measurements. Permeability of the seal layer was measured and found to be zero (0) percent at densities greater than 3.6 grams/cc. This is in contrast to porous plasma sprayed seals which exhibit about 75 percent permeability, or the commercially utilized Feltmetal® seals, which showed about 60 percent permeability.

### Example 5

30 In addition, compressor seals prepared in accordance with this invention were fabricated and tested in a gas turbine engine to determine



the benefits of smooth, impermeable seals. Back-to-back engine tests demonstrated a significant increase in compressor efficiency of one percent attributable to the present invention, as compared to the use of rough, permeable compressor seals, as shown in Figure 3. Figure 3 illustrates the improved HPC efficiency (High Pressure Compressor efficiency) obtained when operating a smooth impermeable seal of the present invention, as compared to a conventional state-of-the-art porous abradable seal. A clear efficiency advantage of a full percentage point is attained at a wide variety of engine operating conditions. This efficiency differential is a major achievement in this technology, where improvements of 0.1 percent are considered a major accomplishment.

#### Example 6

Additionally, compressor seals prepared with varying degrees of permeability were tested in a full scale laboratory rig and varying size gas turbine engines to determine the effect of reduced seal permeability on engine efficiency. HPC efficiency increases attributable to the present invention, as compared to higher permeability conventional seals were demonstrated in back-to-back engine tests, as shown in Figure 4. This Figure illustrates improvements to the 100% Peak Adiabatic Engine Efficiency of two different engine families, Engines A and B, respectively, amounting to about 0.5 and 0.75 percent, when operating with a seal made in accord with this invention as permeability approaches zero. This efficiency differential, again is a major achievement in this technology, where improvements of 0.1 percent are considered a major accomplishment.

Although this invention has been shown and described with respect to detailed and preferred embodiments thereof, it will be understood by those skilled in the art that various changes and modifications therein may be made without departing from the spirit and scope of the claimed invention.

**What is Claimed**

1. A composite seal for gas turbine engines which comprises:
  - a. a metallic substrate;
  - b. an adherent bond coat on said substrate, said bond coat exhibiting low abrasability and comprising an oxidation resistant superalloy;
  - c. a homogeneous abrasable layer plasma sprayed over said bond coat, said layer comprising 50 to 65 volume percent oxidation resistant superalloy, 20 to 45 volume percent hexagonal boron nitride, and less than about 25 volume percent porosity.
2. A composite seal as set forth in claim 1, wherein said superalloy comprises a nickel based superalloy containing both yttrium and hafnium, and is characterized by an oxidation resistance exceeding that of nichrome at 1200°F.
3. A composite seal as set forth in Claim 2, wherein said bond coat has a thickness of from 2 to 20 mils, is applied to said substrate by plasma spray, and consists essentially of the same superalloy present in the abrasable layer.
4. A composite seal as set forth in Claim 3, wherein said oxidation resistant superalloy comprises 5 - 26 percent Cr, 3 - 13.2 percent Al, 0.1 - 1.5 percent Hf, 0.001 - 0.80 percent Y, 0 - 5.0 percent Ti, 0 - 24 percent Co, 0 - 15 percent W, 0 - 4 percent Mo, 0 - 12 percent Ta, 0 - 0.2 percent Zr, 0 - 0.2 percent B, 0 - 0.25 percent C, 0 - 0.60 percent Si, 0 - 7.0 percent Re, 0 - 5.0 percent Cb, 0 - 0.2 percent iron, 0 - 0.1 percent copper, 0 - 0.05 percent of each of phosphorous, sulfur, lead, bismuth, and manganese, balance essentially Ni and trace elements.

5. A composite seal as set forth in Claim 4, wherein the particle size of said boron nitride, prior to plasma spraying, is from 44 to 177 microns.
- 5 6. A composite seal as set forth in Claim 4, wherein the particle size of the oxidation resistant alloy, prior to plasma spraying, is from 44 to 150 microns.
7. A composite seal as set forth in Claim 4, wherein the thickness of the abradable layer is from 10 to 200 mils.
- 10 8. A composite seal as set forth in Claim 4, wherein the porosity of said abradable layer is from 5 to 15 volume percent.
- 15 9. A composite seal as set forth in Claim 8, wherein the superalloy comprises 5 - 18 percent Cr, 3 - 8 percent Al, 0.1 - 1.0 percent Hf, 0.001 - 0.09 percent Y, 0 - 5 percent Ti, 0 - 20 percent Co, 0 - 15 percent W, 0 - 4 percent Mo, 0 - 12 percent Ta, 0 - 0.2 percent Zr, 0 - 0.2 percent B, 0 - 0.2 percent C, 0 - 7 percent Re, 0 - 5 percent Cb, 3 - 9 percent (Al + Ti), the sum of (W + Ta + Mo + Cb + Re) exceeding 5 percent, and the balance nickel.
- 20 10. A composite seal as set forth in Claim 8, wherein the superalloy comprises 8.0 - 10.0 percent Cr, 6.6 - 7.0 percent Al, 9.0 - 10.0 percent W, 2.5 - 3.5 percent Ta, 0.1 - 1.2 percent Mo, 0.1 - 0.2 percent Hf, 0.01 - 0.08 percent Y, less than 0.02 percent C, less than 0.09 percent Si, less than 0.005 percent P, less than 0.005 percent S, less than 2 ppm Pb, less than 0.5 ppm Bi, less than 0.02 percent Mn, less than 0.1 percent Fe, less than 0.05 percent Cu, balance Ni.
- 25

11. An abradable seal assembly for gas turbine engines, which seal comprises:
- a. a metallic substrate;
  - b. an adherent bond coat on said substrate having a thickness of from 2 to 20 mils and consisting substantially of a plasma sprayed nickel based superalloy having an oxidation resistance exceeding that of nichrome at 1200°F; and
  - c. a plasma sprayed abradable layer on said bond coat, said layer being from 10 to 200 mils in thickness, and comprising 50 to 65 volume percent nickel base superalloy having an oxidation resistance greater than that of nichrome and containing both yttrium and hafnium, a lubricating amount of hexagonal boron nitride, less than about 15 percent porosity, and a surface roughness, as fabricated, of less than about 600 microinches.
12. A seal as set forth in Claim 11, wherein the porosity of the abradable layer is from 5 to 15 volume percent, the permeability is essentially zero, the bulk density is greater than 3.6 grams/cc, and the nickel base superalloy comprises 5 - 26 percent Cr, 3 - 13.2 percent Al, 0.1 - 1.5 percent Hf, 0.001 - 0.80 percent Y, 0 - 5.0 percent Ti, 0 - 24 percent Co, 0 - 15 percent W, 0 - 4 percent Mo, 0 - 12 percent Ta, 0 - 0.2 percent Zr, 0 - 0.2 percent B, 0 - 0.25 percent C, 0 - 0.60 percent Si, 0 - 7.0 percent Re, 0 - 5.0 percent Cb, 0 - 0.2 percent iron, 0 - 0.1 percent copper, 0 - 0.05 percent of each of phosphorous, sulfur, lead, bismuth, and manganese, balance essentially Ni and trace elements.

13. A method for the preparation of an abradable seal assembly, said method comprising:
- a. Preparing a substrate for application of a plasma spray coating;
  - b. Plasma spraying onto said substrate a low porosity bond coat layer consisting essentially of a nickel based superalloy having an oxidation resistance greater than that of nichrome at 1200°F; and
  - c. Plasma spraying over said bond layer an abradable layer comprising 50 to 65 volume percent oxidation resistant nickel based superalloy, 20 to 45 volume percent hexagonal boron nitride, and less than 15 volume percent porosity.
14. The method as set forth in claim 13, wherein said plasma spraying is by multiple port plasma spray.
15. The method as set forth in claim 14, wherein independent powder injection and carrier gas flows are used for each constituent of the abradable layer.
16. The method as set forth in claim 15, wherein the nickel based superalloy used in both the bond coat layer and the abradable layer comprises, by weight, 5 - 26 percent Cr, 3 - 13.2 percent Al, 0.1 - 1.5 percent Hf, 0.001 - 0.80 percent Y, 0 - 5.0 percent Ti, 0 - 24 percent Co, 0 - 15 percent W, 0 - 4 percent Mo, 0 - 12 percent Ta, 0 - 0.2 percent Zr, 0 - 0.2 percent B, 0 - 0.25 percent C, 0 - 0.60 percent Si, 0 - 7.0 percent Re, 0 - 5.0 percent Nb, 0 - 0.2 percent iron, 0 - 0.1 percent copper, 0 - 0.05 percent of each of phosphorous, sulfur, lead, bismuth, and manganese, the balance essentially Ni and trace elements.

17. The method as set forth in claim 16, wherein said bond coat layer has a thickness of from 2 to 20 mils, and said abradable layer has a thickness of from 10 to 200 mils, a porosity less than 15 volume percent, a density from about 3.7 to about 5.3 grams/cc, and a surface roughness, as fabricated, of less than about 600 microinches
18. The method as set forth in claim 17, wherein the thickness of said bond coat layer and said abradable layer are controlled by automated measurement means during application.
19. The method as set forth in claim 18, wherein the boron nitride particle size, prior to spraying, is from 44 to 177 microns, the particle size of the oxidation resistant superalloy, prior to spraying, is from 44 to 150 microns, and three injection ports are utilized for each.
20. The method as set forth in claim 19, wherein the superalloy comprises, by weight, 8.0 - 10.0 percent Cr, 6.6 - 7.0 percent Al, 9.0 - 10.0 percent W, 2.5 - 3.5 percent Ta, 0.1 - 1.2 percent Mo, 0.1 - 0.2 percent Hf, 0.01 - 0.08 percent Y, less than 0.02 percent C, less than 0.09 percent Si, less than 0.005 percent P, less than 0.005 percent S, less than 2 ppm Pb, less than 0.5 ppm Bi, less than 0.02 percent Mn, less than 0.1 percent Fe, less than 0.05 percent Cu, the balance Ni.
21. A method for the preparation of an abradable seal assembly, said method comprising:
- a. Preparing a substrate for application of a plasma spray coating;

- 5                   b.       Plasma spraying onto said substrate a bond coat comprising, by weight, 5 - 26 percent Cr, 3 - 13.2 percent Al, 0.1 - 1.5 percent Hf, 0.001 - 0.80 percent Y, 0 - 5.0 percent Ti, 0 - 24 percent Co, 0 - 15 percent W, 0 - 4 percent Mo, 0 - 12 percent Ta, 0 - 0.2 percent Zr, 0 - 0.2 percent B, 0 - 0.25 percent C, 0 - 0.60 percent Si, 0 - 7.0 percent Re, 0 - 5.0 percent Cb, 0 - 0.2 percent iron, 0 - 0.1 percent copper, 0 - 0.05 percent of each of phosphorous, sulfur, lead, bismuth, and manganese, the  
10                   balance essentially Ni and trace elements;
- c.       Applying to said bond coat, by multiple port injection plasma spraying, an abradable layer comprising 50 to 65 volume percent oxidation resistant superalloy, 20 to 45 volume percent hexagonal boron nitride, and less than  
15                   15 volume percent porosity, wherein said superalloy comprises the same composition as said bond coat.
22.       The method as set forth in Claim 21, wherein the superalloy in said abradable layer comprises from 50 to 65 volume percent of said abradable layer, and comprises, by weight, 5 - 18 percent  
20                   Cr, 3 - 8 percent Al, 0.1 - 1.0 percent Hf, 0.001 - 0.09 percent Y, 0 - 5 percent Ti, 0 - 20 percent Co, 0 - 15 percent W, 0 - 4 percent Mo, 0 - 12 percent Ta, 0 - 0.2 percent Zr, 0 - 0.2 percent B, 0 - 0.2 percent C, 0 - 7 percent Re, 0 - 5 percent Cb, 3 - 9 percent (Al + Ti), the sum of (W + Ta + Mo + Cb +  
25                   Re) exceeding 5 percent, the balance nickel.
23.       The method as set forth in Claim 21, wherein the superalloy in said abradable layer comprises, by weight, 8.0 - 10.0 percent Cr, 6.6 - 7.0 percent Al, 9.0 - 10.0 percent W, 2.5 - 3.5 percent Ta, 0.1 - 1.2 percent Mo, 0.1 - 0.2 percent Hf, 0.01 - 0.08

percent Y, less than 0.02 percent C, less than 0.09 percent Si, less than 0.005 percent P, less than 0.005 percent S, less than 2 ppm Pb, less than 0.5 ppm Bi, less than 0.02 percent Mn, less than 0.1 percent Fe, less than 0.05 percent Cu, the balance Ni.

- 5        24.    A composite seal for gas turbine engines which comprises:
- a.        a metallic substrate;
  - b.        an adherent bond coat on said substrate, said bond coat exhibiting low abrasability and comprising an oxidation resistant superalloy;
  - 10        c.        a homogeneous abrasable layer plasma sprayed over said bond coat, said abrasable layer exhibiting a wear index of less than 0.1, an erosion rate less than 0.020 cc/gram-of-erodant, and comprising a superalloy characterized by an oxidation resistance exceeding that of ni-
  - 15        chrome at 1200°F.
25.        A composite seal as set forth in claim 24, wherein said superalloy in said abrasable layer comprises a nickel based superalloy containing both yttrium and hafnium.
- 20        26.        A composite seal as set forth in Claim 25, wherein said bond coat has a thickness of from 2 to 20 mils, is applied to said substrate by plasma spray, and consists essentially of the same superalloy present in the abrasable layer.
- 25        27.        A composite seal as set forth in Claim 26, wherein the thickness of the abrasable layer is from 10 to 200 mils and the porosity thereof is from 5 to 15 volume percent.



28. A composite seal as set forth in Claim 27, wherein the permeability is less than 20 percent.
29. An abradable seal assembly for gas turbine engines, which seal comprises:
- 5 a. a metallic substrate;
- b. an adherent bond coat on said substrate having a thickness of from 2 to 20 mils and consisting substantially of a plasma sprayed nickel based superalloy having an oxidation resistance exceeding that of nichrome at
- 10 1200°F; and
- c. a plasma sprayed abradable layer on said bond coat, said layer being from 10 to 200 mils in thickness, and comprising 50 to 65 volume percent nickel base superalloy having an oxidation resistance greater than that of
- 15 nichrome and containing both yttrium and hafnium, from 20 to 45 volume percent hexagonal boron nitride, less than 15 volume percent porosity, a surface roughness, as fabricated, of less than about 600 microinches, a permeability of less than about 20 percent, and a bulk
- 20 density greater than 3.6 grams/cc.
30. An abradable seal assembly for gas turbine engines, said seal characterized by a permeability of less than 20 percent, a porosity of from 5 to 15 volume percent, a bulk density greater than 3.6 grams/cc, a wear index of less than 0.1, and an erosion
- 25 rate of less than 0.020 cc/gram-of-erodant.
31. An abradable seal assembly as set forth in Claim 30, wherein said seal comprises a metallic substrate, a bond coat, and a plasma sprayed abradable layer comprising from 20 to 45 volume

percent hexagonal boron nitride and 50 to 65 volume percent nickel base superalloy having an oxidation resistance greater than that of nichrome and containing both yttrium and hafnium.

- 5           32.     An abradable seal assembly as set forth in Claim 31, wherein said bulk density is from 3.7 to 5.3 grams/cc.
33.     An abradable seal assembly as set forth in Claim 32, wherein said wear index is less than 0.05, and said erosion rate is less than 0.020 cc/gram-of-erodant.
- 10          34.     An abradable seal assembly as set forth in Claim 33, wherein said permeability is less than 20 percent.
35.     An abradable seal assembly for gas turbine engines, said seal characterized by a permeability of less than 20 percent, a porosity of from 5 to 15 volume percent, a bulk density of from 3.8 to 5.2 grams/cc, a wear index of less than 0.1, and an erosion rate of less than 0.020 cc/gram-of-erodant, wherein said seal comprises a metallic substrate, a bond coat, and a plasma sprayed abradable layer comprising from 20 to 45 volume percent hexagonal boron nitride and 50 to 65 volume percent nickel base superalloy having an oxidation resistance greater than  
15  
20           that of nichrome and containing both yttrium and hafnium.

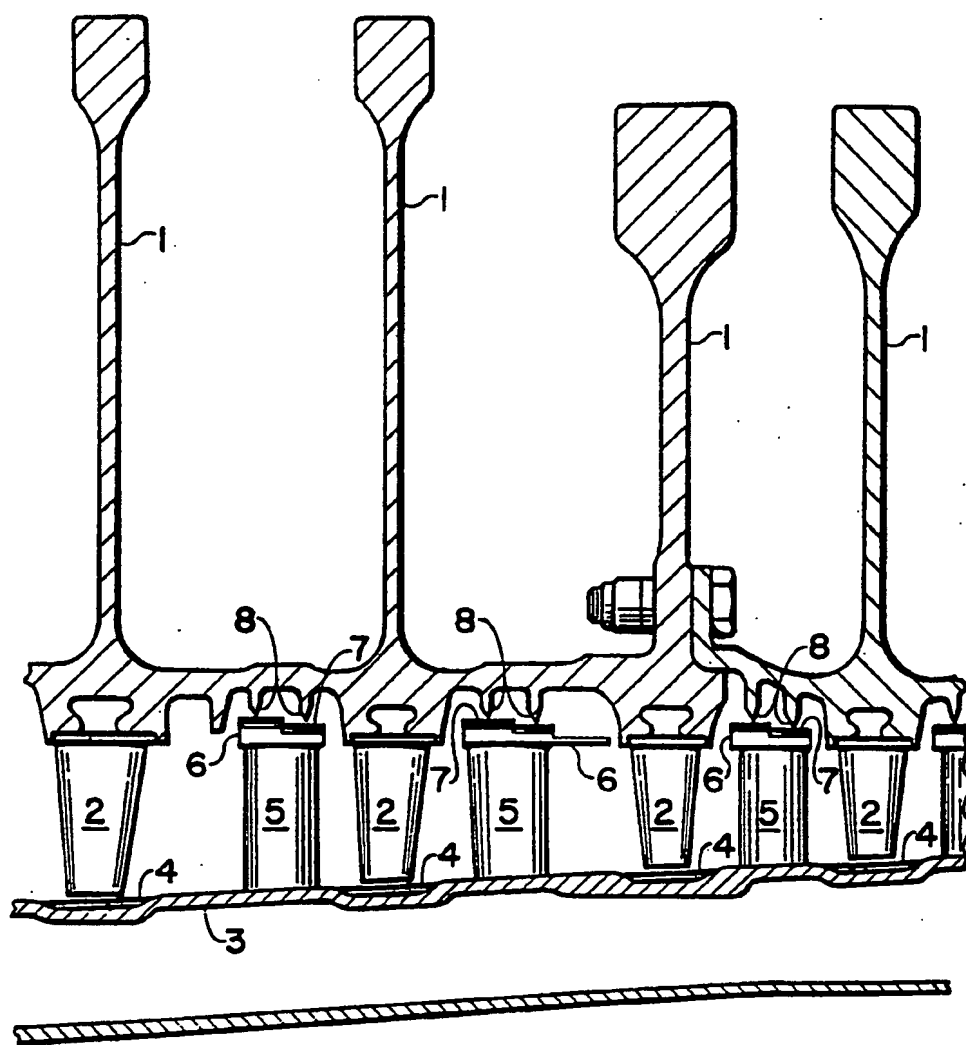
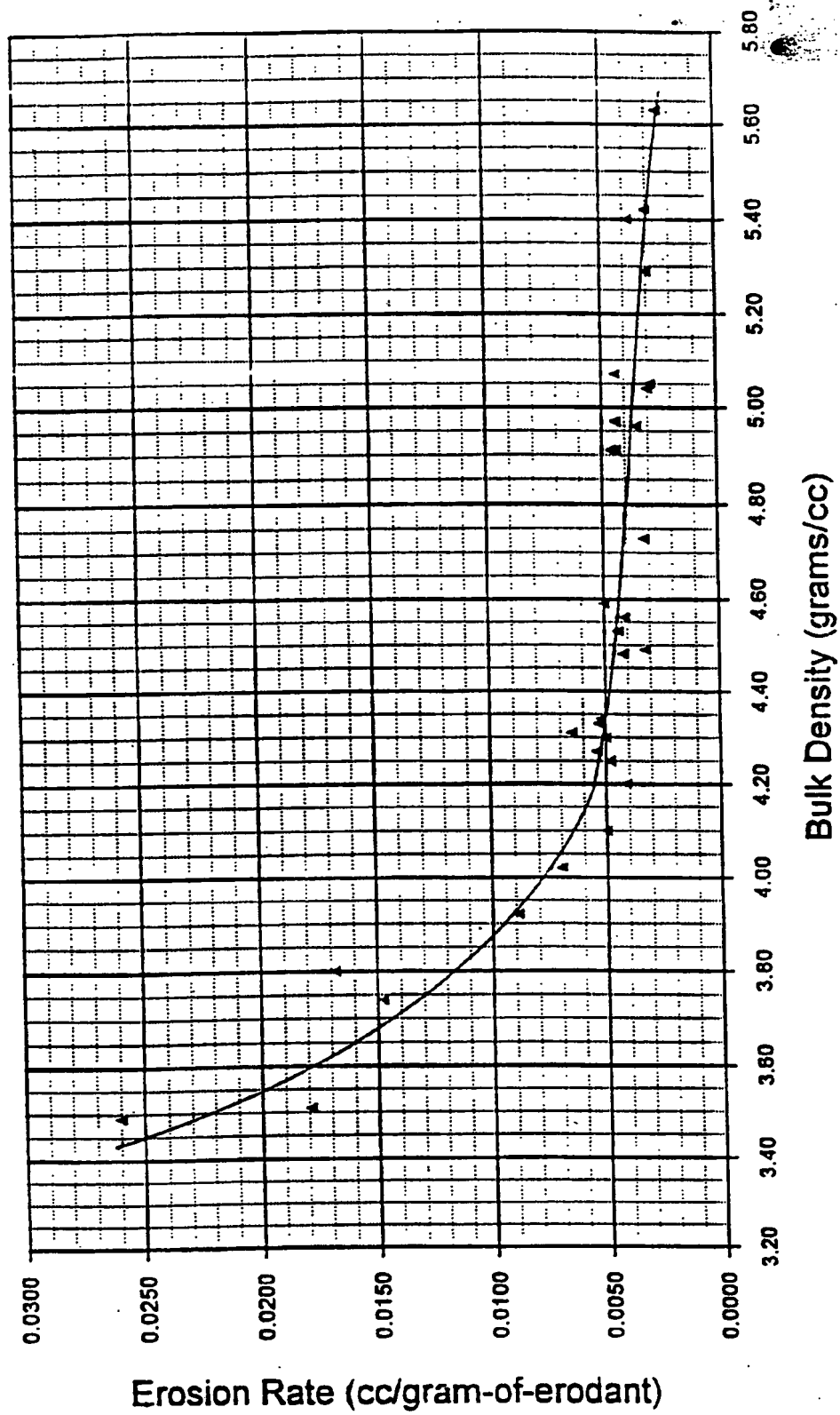
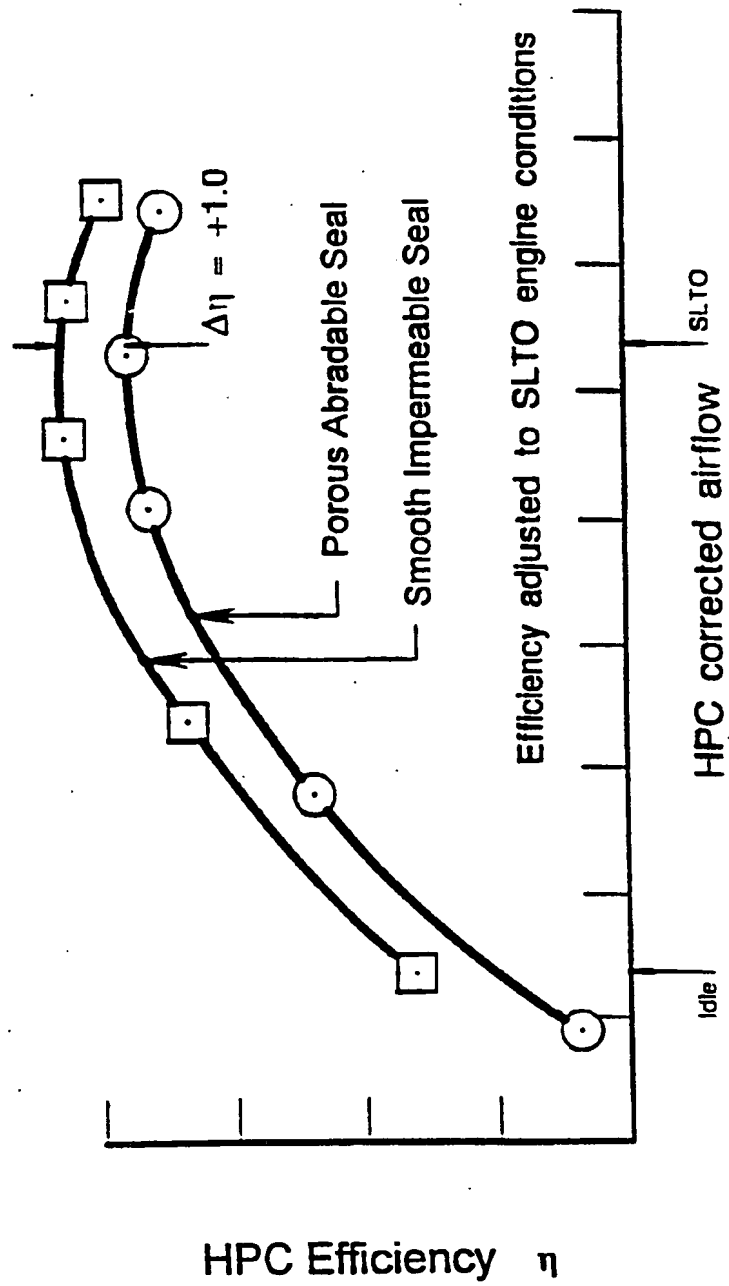
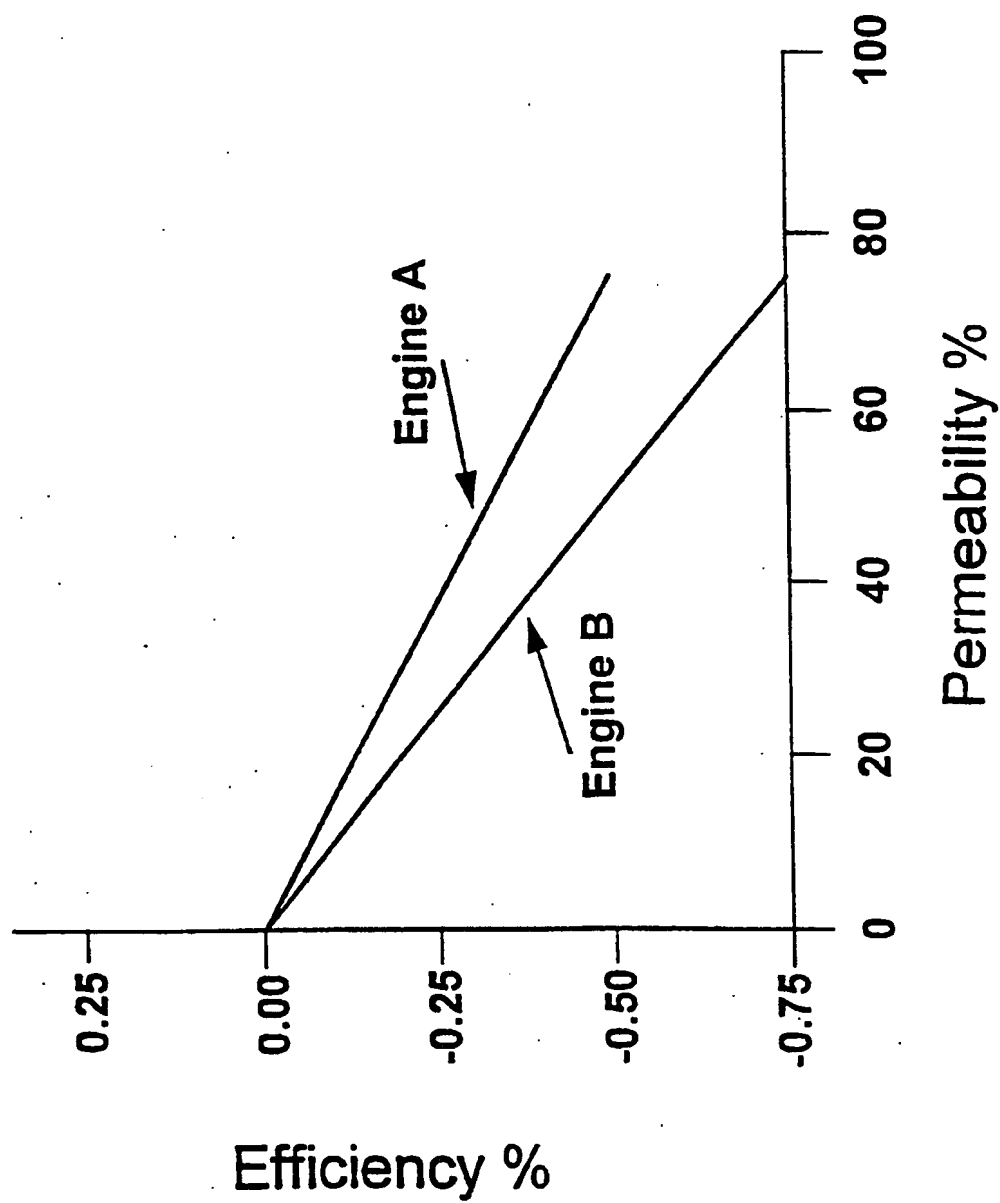


FIG. 1

FIG. 2



**FIG. 3**



**FIG. 4**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No  
PCT/US 94/12431

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C23C4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 585 (C-669) 22 December 1989 & JP,A,01 242 786 (MITSUBISHI HEAVY IND) 27 September 1989 see abstract ----	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 279 (M-1136) 16 July 1991 & JP,A,03 096 601 (TOYOTA MOTOR CORP) 22 April 1991 see abstract ----	
A	EP,A,0 311 847 (BATTELLE-INSTITUT) 19 April 1989 ----	
A	EP,A,0 229 936 (TECHNISCHE UNIVERSITAT KARL-MARX-STADT) 29 July 1987 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 February 1995

Date of mailing of the international search report

09.03.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elsen, D

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Internat. Application No.

PCT/US 94/12431

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0311847	19-04-89	DE-A- 3734768	03-05-89
-----			
EP-A-0229936	29-07-87	JP-A- 63026350	03-02-88
		US-A- 4731302	15-03-88
-----			



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平9-504340

(43) 公表日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	
C 2 3 C 30/00		9445-4K	C 2 3 C 30/00	C
4/10		9445-4K	4/10	
F 0 1 D 11/02		6965-3G	F 0 1 D 11/02	
11/08		6965-3G	11/08	
F 0 2 C 7/28		9038-3G	F 0 2 C 7/28	A
			審査請求 未請求	予備審査請求 有 (全 55 頁)

(21) 出願番号 特願平7-512869  
(86) (22) 出願日 平成6年(1994)10月28日  
(85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)4月17日  
(86) 国際出願番号 PCT/US94/12431  
(87) 国際公開番号 WO95/12004  
(87) 国際公開日 平成7年(1995)5月4日  
(31) 優先権主張番号 145, 896  
(32) 優先日 1993年10月29日  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP, KP

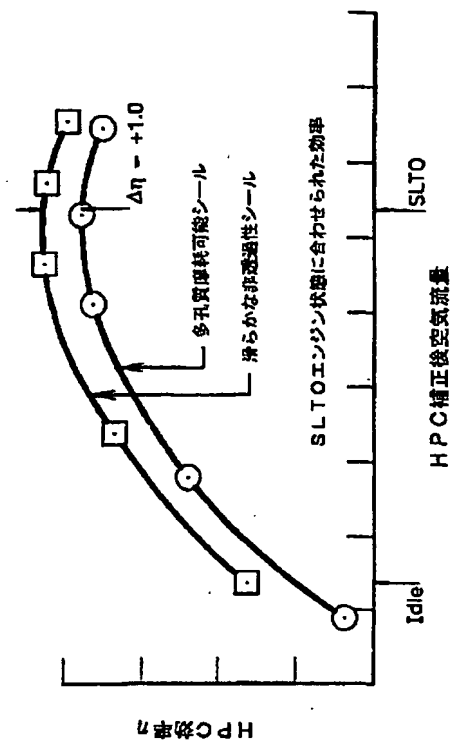
(71) 出願人 ユナイテッド・テクノロジーズ・コーポレーション  
アメリカ合衆国コネチカット州06101・ハートフォード・ユナイテッドテクノロジーズビルディング (番地なし)  
(72) 発明者 シレオ、ジェラード・エイ  
アメリカ合衆国フロリダ州33477・ジュビター・オーシャンデューンズサークル1418  
(74) 代理人 弁理士 大島 陽一 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマスプレーにより形成されたガスタービンエンジン用摩耗可能シール

(57) 【要約】

ガスタービン用摩耗可能シールを耐酸化性を有する金属材料と窒化ホウ素とをプラズマスプレーすることにより形成する。その結果得られる構造体は、潤滑を与える程度の窒化ホウ素を含み、多孔度は約15であり、形成時表面粗さは約600マイクロインチ未満である。シールの表面粗さが低減し、透過率も大幅に小さくなることにより、エンジン効率の大幅な向上と耐久性の改善が得られる。



## 【特許請求の範囲】

1. ガスタービンエンジン用複合材シールであって、
  - a. 金属基板と、
  - b. 前記基板上に形成された接着性ボンディングコートであって、耐酸化性を有する超合金を含み低い摩耗性を示す該ボンディングコートと、
  - c. 前記ボンディングコート上にプラズマスプレーされた均一な摩耗可能層であって、50乃至65体積%の耐酸化性を有する超合金と、20乃至45体積%の六方晶系窒化ホウ素と、約25体積%未満の多孔度とを有する該摩耗可能層とを含むことを特徴とする複合材シール。
2. 前記超合金がイットリウムとハフニウムを両方とも含むニッケルベースの超合金を含み、1200°Fに於いてニクロムの耐酸化性を超える耐酸化性によって特徴づけられることを特徴とする請求項1に記載の複合材シール。
3. 前記ボンディングコートが2乃至20ミルの厚さを有し、前記基板にプラズマスプレーによって形成され、前記摩耗可能層内にあるのと概ね同じ超合金を含んでいることを特徴とする請求項2に記載の複合材シール。
4. 前記耐酸化性を有する超合金が、5乃至26%のCrと、3乃至13.2%のAlと、0.1乃至1.5%のHfと、0.001乃至0.80%のYと、0乃至5.0%のTiと、0乃至24%のCoと、0乃至15%のWと、0乃至4%のMoと、0乃至12%のTaと、0乃至0.2%のZrと、0乃至0.2%のBと、0乃至0.25%のCと、0乃至0.60%のSiと、0乃至7.0%のReと、0乃至5.0%のCbと、0乃至0.2%の鉄と、0乃至0.1%の銅と、0乃至0.05%の燐、硫黄、鉛、ビスマス、及びマンガンの各々と、概ねNi及び微量元素からなる残余とを含むことを特徴とする請求項3に記載の複合材シール。
5. 前記窒化ホウ素のプラズマスプレー前の粒子サイズが44乃至177ミクロンであることを特徴とする請求項4に記載の複合材シール。
6. 前記耐酸化性を有する合金のプラズマスプレー前の粒子サイズが44乃至150ミクロンであることを特徴とする請求項4に記載の複合材シール。

7. 前記摩耗可能層の厚さが10乃至200ミルであることを特徴とする請求項4に記載の複合材シール。

8. 前記摩耗可能層の多孔度が5乃至15体積%であることを特徴とする請求項4に記載の複合材シール。

9. 前記超合金が、5乃至18%のCrと、3乃至8%のAlと、0.1乃至1.0%のHfと、0.001乃至0.09%のYと、0乃至5%のTiと、0乃至20%のCoと、0乃至15%のWと、0乃至4%のMoと、0乃至12%のTaと、0乃至0.2%のZrと、0乃至0.2%のBと、0乃至0.2%のCと、0乃至7%のReと、0乃至5%のCbと、3乃至9%の(Al+Ti)と、5%を超える(W+Ta+Mo+Cb+Re)と、残りであるNiとを含むことを特徴とする請求項8に記載の複合材シール。

10. 前記超合金が、8.0乃至10.0%のCrと、6.6乃至7.0%のAlと、9.0乃至10.0%のWと、2.5乃至3.5%のTaと、0.1乃至1.2%のMoと、0.1乃至0.2%のHfと、0.01乃至0.08%のYと、0.02%未満のCと、0.09%未満のSiと、0.005%未満のPと、0.005%未満のSと、2ppm未満のPbと、0.5ppm未満のBiと、0.02%未満のMnと、0.1%未満のFeと、0.05%未満のCuと、残りのNiとを含むことを特徴とする請求項8に記載の複合材シール。

11. ガスタービンエンジン用の摩耗可能シールアセンブリであって、

a. 金属基板と、

b. 2乃至20ミルの厚さを有し、1200°Fに於いてニクロムの耐酸化性を超える耐酸化性を有するプラズマスプレーされたニッケルベースの超合金から概ねなる前記基板上に形成された接着性ボンディングコートと、

c. 前記ボンディングコート上にプラズマスプレーされた摩耗可能層であって、10乃至200ミルの厚さを有し、ニクロムを超える耐酸化性を有するイットリウムとハフニウムを両方含む50乃至65体積%のニッケルベース超合金と、潤滑作用を呈する程度の六方晶系窒化ホウ素とを含み、多孔度が約15%より小さく、形成時の表面粗さが約600マイクロインチ未満である該摩耗可能層とを

含むことを特徴とする摩耗可能シールアセンブリ。

12. 前記摩耗可能層の多孔度が5乃至15体積%であり、透過率が概ねゼロであり、かさ密度が3.6グラム/ccより大きく、前記ニッケルベース超合金が5乃至26%のCrと、3乃至13.2%のAlと、0.1乃至1.5%のHfと、0.001乃至0.80%のYと、0乃至5.0%のTiと、0乃至24%のCoと、0乃至15%のWと、0乃至4%のMoと、0乃至12%のTaと、0乃至0.2%のZrと、0乃至0.2%のBと、0乃至0.25%のCと、0乃至0.60%のSiと、0乃至7.0%のReと、0乃至5.0%のCbと、0乃至0.2%の鉄と、0乃至0.1%の銅と、0乃至0.05%の燐、硫黄、鉛、ビスマス、及びマンガンの各々と、概ねNi及び微量元素からなる残余とを含むことを特徴とする請求項11に記載のシール。

13. 摩耗可能シールアセンブリの製造方法であって、

a. プラズマスプレーコーティングを形成するための基板を準備する

過程と、

b. 1200°Fに於いてニクロムの耐酸化性より優れた耐酸化性を有するニッケルベースの超合金から概ねなる低多孔度ボンディングコート層を前記基板上にプラズマスプレーにより形成する過程と、

c. 前記ボンディング層上に50乃至65体積%の耐酸化性を有するニッケルベース超合金と、20乃至45体積%の六方晶系窒化ホウ素と、15体積%未満の多孔度とを有する摩耗可能層をプラズマスプレーにより形成する過程とを含むことを特徴とする方法。

14. 前記プラズマスプレー過程がマルチポートプラズマスプレーによることを特徴とする請求項13に記載の方法。

15. 前記摩耗可能層の各成分に対し独立した粉末注入及びキャリアガス流を用いることを特徴とする請求項14に記載の方法。

16. 前記ボンディングコート層と前記摩耗可能層の両方で用いられる前記ニッケルベース超合金が、重量%で、5乃至26%のCrと、3乃至13.2%のAlと、0.1乃至1.5%のHfと、0.001乃至0.80%のYと、0乃至

5. 0%のTiと、0乃至24%のCoと、0乃至15%のWと、0乃至4%のMoと、0乃至12%のTaと、0乃至0.2%のZrと、0乃至0.2%のBと、0乃至0.25%のCと、0乃至0.60%のSiと、0乃至7.0%のReと、0乃至5.0%のCbと、0乃至0.2%の鉄と、0乃至0.1%の銅と、0乃至0.05%の燐、硫黄、鉛、ビスマス、及びマンガン各々と、概ねNi及び微量元素からなる残余とを含むことを特徴とする請求項15に記載の方法。

17. 前記ボンディングコート層が2乃至20ミルの厚さを有し、前記摩耗可能層が10乃至200ミルの厚さと、15体積%より小さい多孔度と、約3.7乃至約5.3グラム/ccの密度と、約600マイクロ

インチ未満の形成時表面粗さとを有することを特徴とする請求項16に記載の方法。

18. 前記ボンディングコート層及び前記摩耗可能層の厚さが、形成過程の間、自動測定手段によって制御されることを特徴とする請求項17に記載の方法。

19. スプレー前の前記窒化ホウ素の粒子サイズが44乃至177ミクロンであり、スプレー前の前記耐酸化性を有する超合金の粒子サイズが44乃至150ミクロンであり、各々に対し3つの注入ポートが用いられることを特徴とする請求項18に記載の方法。

20. 前記超合金が、重量%で、8.0乃至10.0%のCrと、6.6乃至7.0%のAlと、9.0乃至10.0%のWと、2.5乃至3.5%のTaと、0.1乃至1.2%のMoと、0.1乃至0.2%のHfと、0.01乃至0.08%のYと、0.02%未満のCと、0.09%未満のSiと、0.005%未満のPと、0.005%未満のSと、2ppm未満のPbと、0.5ppm未満のBiと、0.02%未満のMnと、0.1%未満のFeと、0.05%未満のCuと、残りのNiとを含むことを特徴とする請求項19に記載の方法。

21. 摩耗可能シールアセンブリの製造方法であって、

- a. プラズマスプレーコーティングを施すための基板を準備する過程と、
- b. 前記基板に、重量%で、5乃至26%のCrと、3乃至13.2%のAl

と、0.1乃至1.5%のHfと、0.001乃至0.80%のYと、0乃至5.0%のTiと、0乃至24%のCoと、0乃至15%のWと、0乃至4%のMoと、0乃至12%のTaと、0乃至0.2%のZrと、0乃至0.2%のBと、0乃至0.25%のCと、0乃至0.60%のSiと、0乃至7.0%のReと、0乃至5.0%のCb

と、0乃至0.2%の鉄と、0乃至0.1%の銅と、0乃至0.05%の燐、硫黄、鉛、ビスマス、及びマンガンの各々と、概ねNi及び微量元素からなる残余とを含むボンディングコートをプラズマスプレーする過程と、

c. 前記ボンディングコートに、マルチポートインジェクションプラズマスプレーによって、50乃至65体積%の耐酸化性を有する超合金と、20乃至45体積%の六方晶系窒化ホウ素と、15体積%より小さい多孔度とを有する摩耗可能層を形成する過程であって、前記超合金が前記ボンディングコートと同じ組成を有する該過程とを含むことを特徴とする方法。

22. 前記摩耗可能層の前記超合金が前記摩耗可能層の50乃至65体積%を占め、前記摩耗可能層がさらに、重量%で、5乃至18%のCrと、3乃至8%のAlと、0.1乃至1.0%のHfと、0.001乃至0.09%のYと、0乃至5%のTiと、0乃至20%のCoと、0乃至15%のWと、0乃至4%のMoと、0乃至12%のTaと、0乃至0.2%のZrと、0乃至0.2%のBと、0乃至0.2%のCと、0乃至7%のReと、0乃至5%のCbと、3乃至9%の(Al+Ti)と、5%を超える(W+Ta+Mo+Cb+Re)と、残りであるNiとを含むことを特徴とする請求項21に記載の方法。

23. 前記摩耗可能層の前記超合金が、重量%で、8.0乃至10.0%のCrと、6.6乃至7.0%のAlと、9.0乃至10.0%のWと、2.5乃至3.5%のTaと、0.1乃至1.2%のMoと、0.1乃至0.2%のHfと、0.01乃至0.08%のYと、0.02%未満のCと、0.09%未満のSiと、0.005%未満のPと、0.005%未満のSと、2ppm未満のPbと、0.5ppm未満のBiと、0.02%未満のMnと、0.1%未満のFeと、0.05%未満

のCuと、残りのNiとを含むことを特徴とする請求項21に記載の方法。

24. ガスタービンエンジン用複合材シールであって、

a. 金属基板と、

b. 前記基板上に形成された接着性ボンディングコートであって、耐酸化性を有する超合金を含み低い摩耗性を示す該ボンディングコートと、

c. 前記ボンディングコート上にプラズマスプレーされた均一な摩耗可能層であって、摩耗指数が0.1未満であり、侵食速度が0.020cc/侵食材1グラム未満であり、1200°Fに於いてニクロムの耐酸化性を越える耐酸化性を有することによって特徴づけられる超合金を含む該摩耗可能層とを含むことを特徴とする複合材シール。

25. 前記摩耗可能層の前記超合金が、イットリウムとハフニウムを両方とも含むニッケルベース超合金を含むことを特徴とする請求項24に記載の複合材シール。

26. 前記ボンディングコートが2乃至20ミルの厚さを有し、前記基板上にプラズマスプレーによって形成され、前記摩耗可能層内に存在するのと同じ超合金から概ねなることを特徴とする請求項25に記載の複合材シール。

27. 前記摩耗可能層の厚さが10乃至200ミルであり、その多孔度が5乃至15体積%であることを特徴とする請求項26に記載の複合材シール。

28. 透過率が20%未満であることを特徴とする請求項27に記載の複合材シール。

29. ガスタービンエンジン用摩耗可能シールアセンブリであって、

a. 金属基板と、

b. 前記基板上に形成され、2乃至20ミルの厚さを有し、1200

°Fに於いてニクロムの耐酸化性を越える耐酸化性を有するプラズマスプレーされたニッケルベース超合金から概ねなる接着性ボンディングコートと、

c. 前記ボンディングコート上にプラズマスプレーされた摩耗可能層であって、10乃至200ミルの厚さを有し、イットリウムとハフニウムを両方とも含みニクロムよりも優れた耐酸化性を有する50乃至65体積%のニッケルベース超

合金と、20乃至45体積%の六方晶系窒化ホウ素と、15体積%未満の多孔度と、約600マイクロインチより小さな形成時表面粗さと、約20%未満の透過率と、3.6グラム/ccより大きなかさ密度とを有する該摩耗可能層とを含むことを特徴とする摩耗可能シールアセンブリ。

30. ガスタービンエンジン用摩耗可能シールアセンブリであって、

20%未満の透過率と、5乃至15体積%の多孔度と、3.6グラム/ccより大きなかさ密度と、0.1未満の摩耗指数と、0.020cc/侵食材1グラム未満の侵食速度とによって特徴付けられる摩耗可能シールアセンブリ。

31. 前記シールが、金属基板と、ボンディングコートと、プラズマスプレーされた摩耗可能層とを含み、前記摩耗可能層が20乃至45体積%の六方晶系窒化ホウ素と、イットリウムとハフニウムを両方とも含みニクロムより優れた耐酸化性を有する50乃至65体積%のニッケルベース超合金とを含むことを特徴とする請求項30に記載の摩耗可能シールアセンブリ。

32. 前記かさ密度が3.7乃至5.3グラム/ccであることを特徴とする請求項31に記載の摩耗可能シールアセンブリ。

33. 前記摩耗指数が0.05未満であり、前記侵食速度が0.020cc/侵食材1グラム未満であることを特徴とする請求項32に記載の

摩耗可能シールアセンブリ。

34. 前記透過率が20%未満であることを特徴とする請求項33に記載の摩耗可能シールアセンブリ。

35. 前記シールが、20%未満の透過率と、5乃至15体積%の多孔度と、3.8乃至5.2グラム/ccのかさ密度と、0.1未満の摩耗指数と、0.020cc/侵食材1グラム未満の侵食速度とによって特徴づけられ、更に前記シールが金属基板と、ボンディングコートと、プラズマスプレーされた摩耗可能層とを含み、前記摩耗可能層が20乃至45体積%の六方晶系窒化ホウ素と、イットリウムとハフニウムを両方とも含みニクロムより優れた耐酸化性を有する50乃至65体積%のニッケルベース超合金とを含むことを特徴とする摩耗可能シールアセンブリ。



**【発明の詳細な説明】**

プラズマスプレーにより形成されたガスタービンエンジン用摩耗可能シール

**関連する特許出願**

本出願は、Safaiらによって、1990年4月24日に出願された特許出願第07/572, 271号（現在は放棄）の一部継続出願である。

**発明の技術分野**

本発明は、ガスタービンエンジン用のプラズマスプレー (plasma spray) により形成された摩耗可能シールに関する。特に、プラズマスプレーにより形成された窒化ホウ素 (boron nitride) を含む金属マトリックス摩耗可能シールに関する。

**発明の背景**

大型のガスタービンエンジンは、航空機の推力や、地上に設置される発電機用に広く用いられている。このような大型のタービンエンジンは軸流型で、コンプレッサ部、燃焼器部、及びタービン部を含んでおり、コンプレッサ部の前には、通常、ファン部が設けられている。ファン部、コンプレッサ部及びタービン部の各々はシャフトに取り付けられた複数のディスクを含んでおり、これらのディスクからは複数のエアフォイル形状のブレードが径方向に突出している。これらのエンジン部分は中空ケースによって覆われている。ディスクとディスクの間には、ディスクを囲むケースアセンブリから内側に突出して、複数の固定ベーンが設けられている。ファン部、コンプレッサ部、及びタービン部が動作するとき、軸方向に流れるガスは運動するブレードと静止したベーンとに交互に接触する。ファン部とコンプレッサ部で空気は圧縮され、圧縮された空気は燃料と混合されて燃焼器部で燃焼し、高温、高圧のガスが生成される。生成されたガスはタービン部を通して流れ、そこでブレードが設

けられたタービンディスクが回転されることによってエネルギーが取り出される。取り出されたエネルギーの一部はコンプレッサ部及びファン部を駆動するのに用いられる。

エンジン効率は、ガス流と運動するエアフォイル及び静止したエアフォイルと

の間の相互作用ができるだけ大きくなるように、ガス流を制御して漏れをできるだけ小さくすることに大きく依存する。効率低下の主な要因は、コンプレッサのブレード先端周りのガス漏れ、即ちブレード先端とエンジンケースとの間の漏れである。このため、漏れを低減することによって効率向上を図る手段の重要性が増してきている。相対する部品を非常に狭い許容誤差範囲で製造することによって精密な適合を得ることもできるが、そのような製造プロセスは非常にコストが高くつく上、長時間を要する。更に、相対する部品の膨張係数が異なることがあり、組み合わされたアセンブリが例えば使用時のように高温の環境や強い応力に曝されると、隙間が増加したり減少したりすることがある。後者の場合、ブレードとハウジングとの間に摩擦接触が生じ、それによって温度が上昇しこれらの部材の一方または両方が損傷することがある。一方、隙間が増大するとコンプレッサのブレードとハウジングとの間からガスが抜け出るようになり、効率が低下する。

効率を向上する一つの手段は、コンプレッサハウジングの内面に適切な材料からなるコーティングを施し、ブレード先端とハウジングとの間の漏れを減少させることである。コンプレッサのブレード先端はチャンネル内を移動するが、チャンネルがブレードとの摩擦接触によって磨滅して精密に適合することができるよう、摩耗可能なコーティングでコンプレッサハウジングの内径をコーティングするため、様々なコーティング技術が用いられてきた。それによって、コーティングされたアセンブリが高い温度、大きな応力の環境に曝され、ブレード及びケースが膨張ま

たは収縮しても、ブレード先端とハウジングの間でガスが大量に漏れるのを防止することができる。この摩耗可能コーティング技術は、コンプレッサの効率を向上するためだけでなく、過度に摩耗したタービンエンジン部品を比較的迅速かつ安価に補修するための方法を提供するためにも用いられてきた。

Rigneyらに付与された米国特許第3, 879, 831号及びCowdenらに付与された米国特許第3, 084, 064号明細書に一般的に示されているように、摩耗可能シールが合わせ持たなければならない性質は特殊である。このようなシー

ルは、ときには微粒子状物質を含むこともある高温高速のガス流による侵食作用に対し耐性を有していなければならない。一方、高速で運動するブレードの先端に接触したときにはブレード先端が痛まないように除去（即ち摩耗）されなければならない。ブレード先端の寸法が減少するとブレード先端とハウジングとの間の隙間が周囲全体に渡って広がり、ハウジング内面のコーティングが小さな円弧状に摩耗した場合に較べてガスの漏れがはるかに大きくなるため、ブレードの先端を摩耗させるのではなくハウジングのコーティングが摩耗することが重要である。通常、ブレード先端は高度な耐侵食性を有する材料によってコーティングされる。

また、摩耗可能コーティングは、ブレード先端と接触する点以外では損傷しにくいよう構造的に強固でなければならず、使用時に加えられる熱及び振動による応力に耐えられなければならない。また、再生可能でコスト効率良く容易に製造できなければならない。このような所望の特性を合わせ持った摩耗可能シールの開発に、多大な努力が払われてきた。本発明は、このような継続した努力が反映されたものである。

過去に開発された摩耗可能シールの一形態に、容易に脱落可能な物質を先駆物質内に使用することによって得られる多孔質構造がある。従来

技術では、プレス、焼成、及び他の冶金技術をサーマルスプレー（thermal spray）と共に用いて、多孔質構造を生成している。プラズマスプレーを用いると75乃至85%程度の低さの密度で金属を被着させることができる。しかしながら、これより低い密度（これまでは摩耗可能シールにとって望ましいと考えられていた）を得るためには、非金属材料を組み込むことが必要であった。最も好ましいのは、水溶性塩または熱分解性ポリマーのような容易に脱落させることのできる材料を金属と共にスプレーし、その後取り除くことであった。摩耗可能シール構造は、例えば米国特許第4,664,973号明細書に開示されている技術に基づいて形成することができる。この特許明細書には、ポリメタクリル酸メチル樹脂とニクロム金属をスプレーした後、約315℃の温度で加熱して樹脂を取り除くことが開示されている。

摩耗可能なシールの別の形態が、Rigneyらに付与された米国特許第3, 879, 831号明細書に開示されている。この特許明細書には、ニッケル60乃至80%、クロム2乃至12%、コバルト1乃至10%、アルミニウム4乃至20%、珪藻土、窒化ホウ素、熔融ガラス、マイカのような不活性材料3乃至15%の組成を有する摩耗可能材料が開示されている。イットリウム、ハフニウム、またはランタンのような金属が3%程度存在していても良い。この参照文献に基づいて生成される摩耗可能材料は、多孔度が高い、耐酸化性に優れている、熱伝導性が低い、局所的な領域内できれいに摩耗し得るといった特徴を有する。

同様に、米国特許第3, 084, 064号明細書には、ニクロムと、2乃至20重量%の例えば窒化ホウ素、炭素、黒鉛、または酸化マグネシウムのような高融点金属を微粉化して溶射することによるタービン表面への摩耗可能コーティングの形成が開示されている。このコーティングの摩耗可能であるという特性は、これらの散りばめられた材料によっ

て、中実で高密度の強く凝集した金属相の形成が妨げられることによるものと考えられている。言い換えると、これらの高融点粉末によって、摩擦力に曝されたとき表面が比較的均一な粒子として容易に剥がれ落ちるのが可能となっている。

このような様々な方法によって、タービンなどに用いることのできる摩耗可能コーティングを形成することができるが、これらの方法は、形成されるコーティングが摩擦接触によって少しずつ欠落しにくいため、ガスが抜け出る大きなキャビティのない精度良く形成されたブレード先端チャンネルが得にくいという点、或いは互いに繋がった小孔を多数含む表面層が生成されるためガスが抜け出て効率が低下してしまうという点に於いて不都合を有する。

従って、本発明の目的は、摩耗可能であるとともに滑らかでガス流を通さないコンプレッサシールを提供することにより、エンジン効率に寄与する改善されたシールシステムを提供することである。本発明の更なる目的は、プラズマスプレーされた金属材料と潤滑を与える程度の窒化ホウ素を含む第2相と、互いに繋がっていない多数の小孔を含むコンプレッサシールを提供することである。

#### 発明の要約

本発明によると、耐酸化性を有する金属粒子と窒化ホウ素粒子の混合体をマルチポートインジェクション(multiple port injection)を用いてプラズマスプレーすることによって、改善されたプラズマスプレーによる摩耗可能シールが提供される。大気条件下では溶融しないが約5200°Fで昇華する窒化ホウ素は、プラズマスプレープロセスに概ね影響されない。この摩耗可能な耐酸化性金属・窒化ホウ素混合体の多孔度は約5乃至約15体積%であり、従来技術の摩耗可能なコンプレッサシールの多孔度が通常30%以上であったことと対照的である。また、本

発明によるプラズマスプレーによる金属シールは、形成時の典型的な表面粗さは約150マイクロインチであり、エンジン動作後の典型的な表面粗さは約100乃至約600マイクロインチである。従来技術のプラズマスプレーによる多孔質の摩耗可能シールは、典型的には、形成時に於いて約600乃至約800マイクロインチの表面粗さを有し、エンジン動作後に於いて1000乃至1200マイクロインチの表面粗さを有していた。このような表面粗さの大幅な改善及び孔同士の繋がりをなくすことにより、1.0%以上といったコンプレッサ効率の大幅な改善がなされる。本発明に於いて、窒化ホウ素は潤滑剤として働くとともに、従来用いられていたスプレー形成された多孔質金属摩耗可能シールにみられる孔のほとんどを塞ぐように働き得る。それによって、ガスがシールを透過及び逆漏れするのを防止することができる。透過が防止されることによって、シール内面の酸化も軽減され耐久性も向上する。特に高温に於いてその効果は著しい。

本発明は、摩耗可能なシールだけでなく、そのようなシールの製造方法も含むものである。より詳細には、例えば内側ケースのようなアセンブリの表面に耐酸化性超合金からなる高密度低多孔度ボンディング層をプラズマスプレーによって形成し、更にこのボンディング層を、同じ耐酸化性超合金と十分な潤滑用六方晶系窒化ホウ素粉末からなる混合体をプラズマスプレーすることによって形成される低多孔度層によってコーティングして、20乃至45体積%の窒化ホウ素を有する摩耗可能シールを形成する方法を含む。ボンディング層と摩耗可能層のどちらのプラズマスプレーも、摩耗可能シール層の多孔度が15体積%より小さくな

るように制御しつつ、マルチポートプラズマガンによって行う。

上述の及び他の本発明の特徴及び利点は以下の説明からより明らかになるであろう。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、典型的なガスタービンエンジンの断面図を示したものである。

第2図は、侵食リグテスト(erosion rig test)の結果を示したものである。

第3図は、効率テストの結果を示したものである。

第4図は、透過率の効率に与える影響を示したものである。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、ガスタービンエンジン、特に軸流型のガスタービンエンジンに於いて有用なシールに関する。このようなエンジンでは、固定されたベーンと運動するブレードとが交互に配置されており、ブレードはシャフトにマウントされた回転ディスクの周囲に取り付けられている。

第1図は、近年のガスタービンエンジンの一部の断面を示している。本発明を理解するのに重要な構成要素に、外周に複数のブレード2が取り付けられた複数の回転可能なディスク1がある。ブレードは内側ケース3内を回転するとともに、それに近接している。ブレードと内側ケースとの間の漏れの低減は、内側ケース上に設けられたシール4（外側エアシール）によってなされる。

内側ケース3の内側には複数のベーン5が取り付けられており、その内側の遊端6には別のシール7（内側エアシール）が、ディスク1の延出部に設けられたナイフエッジ8に近接して設けられている。ナイフエッジ8と内側エアシール7が協同して働くことにより漏れが低減され効率が向上する。別のエンジン構造ではディスクに一体的な突出部は設けず、ディスクをスペーサにより分離し、これらのスペーサにナイフエッジを設けてもよい。

本発明に基づく摩耗可能シールは、典型的には、内側ケース3上に配

置されブレード2の遊端に近接したシール4（外側エアシール）と、ベーン5の遊端6上に配置されたシール7（内側エアシール）である。本発明のシールは、

好適には運動する部品と係合するように配置された静止した基板上に配置される。

ガスタービンエンジン用摩耗可能シールに要求されることには、摩耗可能であること、碎けにくいこと、及び耐侵食性を有することなどがある。更に、高い性能、経済性、及び耐久性に対する要望の高まりにより、ガスに対する非透過性、表面の滑らかさ、及び高温に於ける耐酸化性も摩耗可能シールに要求されるようになってきている。摩耗可能であるという点からはシールは犠牲となるべき部品であり、ブレードを極力摩耗させないことが望ましい。内部部品の損傷、即ち内面から分離した材料によるブレードその他のエンジン部品の損傷を防ぐため、碎けにくいことが望ましい。また、エンジンの使用期間に渡って隙間を維持し性能特性を維持するため、耐侵食性を有することが望まれる。従来の商用タービンエンジンは、約3000回の飛行の後、シールが侵食されることによりブレードの先端周りの空気流が2%増加するという結果を示している。これは多分に摩耗可能シールとブレードエアフォイル面の侵食、及びブレード先端とシールとの間の摩擦相互作用によるものと思われる。更に、シール自体を通過するガス流が極力少なくなるよう、ガスに対する非透過性が望まれる。表面が滑らかに仕上げられた非透過性シールによって、コンプレッサの全体的な効率が従来の透過性シールと比べて約1%向上することが示された。また、シールの非透過性によって微細粒子（例えば、ほこりや塵）の捕捉が防止される。捕捉された粒子は、ブレード先端に対し研磨剤として働いてそれらを不均一に摩耗させ得る。ガスの流路の表面を滑らかに仕上げることは空気流全体を改善し、効率にも寄与する。最後に、耐酸化性はコンプレッサの動作温度の上昇（将来140

0°F乃至1600°Fに達すると予測されている）のために要求される。耐酸化性が長期に渡って持続することによって、摩耗可能材料の侵食速度も改善される。

本発明の摩耗可能シールは、プラズマスプレープロセスを用いることによって形成されるが、このときプラズマスプレーの条件は、多孔度を極力小さくして密度を制御し概ね透過性をゼロとするため、高エネルギープラズマスプレーが得ら

れるように選択されることが好ましい。好適には、米国特許第4, 696, 855号明細書（本明細書に引証として加える）に示されているようなマルチポートプラズマガンが用いられる。このプラズマガンはマトリックス金属粉末と窒化ホウ素粉末を異なる点に於いて注入することができ、それにより金属がプラズマ中にある時間は短く、より耐熱性の高い窒化ホウ素がプラズマス中にある時間は長くすることができる。高エネルギープラズマスガンを用いることにより、コーティングの多孔度は低下（好ましくは15重量%未満）し、耐侵食性及び均一性が大幅に向上する。従来技術に於いて摩耗可能なコーティングを形成するのに用いられていた溶射プロセスはよりエネルギーの低いプロセスであり、それによって生成されるコーティングの多孔度は通常30乃至60体積%であった。それに対し、本発明に基づいて形成されるコーティングの金属含有量は約50乃至約65体積%であり、このコーティングは約3.6グラム/ccより大きな、好ましくは約3.7乃至約5.3グラム/cc、最も好ましくは約3.8乃至5.2グラム/ccのかさ密度(bulk density)を有する。

マルチポートプラズマスプレーガンを用いることにより、摩耗可能シールの成分を現場(in situ)で混合することが可能であり、シール材料をエンジンの用途や環境に適合するように調整することができる。例えば、軍事用エンジンへの応用では、ガスの流速が比較的速く、耐侵食性

が最も重要である。シール密度、従って耐侵食性及び摩耗性は、プラズマスプレートーチ(plasma spray torch)に送られる成分の比率を変えることによって現場で調整することができる。プラズマトーチに注入されるパワーもシールの特性を調整するべく現場で変えることができる。一般に、耐侵食性はパワーレベルを増加して粒子間の結合を強めることによって向上することができる。しかしながら、これによって摩耗性は低下する。各成分用に独立した粉末注入及びキャリアガス流を用いることにより、各成分材料をそれらの物理的及び熱的特性に対し最適な位置に注入することができる。耐熱性の高い材料はプラズマの中心核深くに注入し、耐熱性の低い材料はより温度の低い領域に注入することができ、それによってコーティングに於いて生じる熱応力及び過度の加熱を極力低減することができる。



きる。

プラズマスプレー技術に於いて鍵となるのは、注入される粉末材料とプラズマ柱との間の相互作用である。これは熱伝達や滞留時間に関する。プラズマスプレーされるコーティングを効率よく被着させるためには、コーティングパラメータとインジェクタの構成を最適に選択しなければならない。プラズマジェット内の粒子分布はコーティングの密度、質、被着効率、及び再生可能性に影響するため特に重要である。プラズマスプレー柱への粒子注入点の数を増やすことによりプラズマの中心核内の粒子分布が増加し、より均一な粒子の加熱及び滞留時間が得られることがわかった。このことは、例えば窒化ホウ素のような比較的熱に強い材料を被着させる場合に特に重要である。本発明では、この現象を利用するべく、注入ポートの実用的な最大数として、金属に対して3つ及び窒化ホウ素に対し3つの注入ポートを使用する。

成分材料の比率を現場で変えることができることにより、このプロセスはオートメーション及びインテリジェントプロセッシング (intellig

ent processing) による制御に適したものとなっている。ガンマバックスパッタ (gamma back spatter) または放射の減衰によって現場で測定されたコーティング密度は比率制御がなされるように、コンピュータアルゴリズム及びプロセスコントローラに送られる。例えばキャパシタンス渦電流測定 (capacitance eddy current measurement) のような自動化された厚さ測定により、成分流量の測定とも相俟って、シール密度を自動測定しそれを合格基準として用いることができる。

金属及び窒化ホウ素成分のプラズマスプレーによる被着は、従来の商業的に入手可能なマルチポートプラズマスプレーートチを用いることによって行うことができる。好ましくは、窒化ホウ素用に3つの入力ポートを有し、金属成分用に3つの入力ポートを有するマルチインジェクションフェースプレートが使用される。フェースプレートに自動クリーニングポートが組み込まれており、周期的に空気または不活性ガスが注入され粉末ポートが清浄されるようになっていると更によりよい。このようにして、このプロセスを摩耗可能材料が所望の厚さに被着するまで続けた。このような装置を用いてスプレープロセスを実行し、生じる熱応力も

許容可能なレベルに保ちシールの破砕も生じることなく、0.100インチを超える厚さの材料を被着させることができる。こうして、適切な構造及び接着強度を有する厚い均一なコーティングを得ることができる。従来のサーマルスプレーされたシールでは初期特性が良好であるのに対し、本発明のプラズマスプレーによるシールは、エンジンの使用期間に渡って良好な特性を持続する。上述したようにシール密度は品質合格基準として用いることができるが、それはプラズマスプレーのパラメータが許容範囲内にある場合、この特性とシールの性能がよく相関するからである。シール密度の測定は、摩耗可能な層を透過したガンマ線放射の放射強度の減衰を計測し、それをシール密度の計算に用いる非破壊測定

によるのが最も良い。そのような測定方法は1988年11月8日にJanowskyらに付与された米国特許第4,783,341号明細書に開示されている。プラズマスプレー過程に於いて試験片を生成して、例えば“ASTM C-20”のような破壊法を用いて評価することもできる。好ましくは、窒化ホウ素は約44乃至177ミクロンのサイズの粒子からなる粉末として供給され、耐酸化性金属材料は44乃至150ミクロン、好ましくは44乃至105ミクロンの大きさの粒子からなる粉末として供給される。窒化ホウ素は摩耗可能な自己潤滑性を有する安定した充填材であり、比較的柔らかな結晶構造を有し、容易に剪断され得る六方晶系材料である。ガスタービンエンジンに於いて遭遇する環境に対し耐性を有し、約1600°Fに達する温度に於いて熱的に安定した永久的な充填材である窒化ホウ素は潤滑を与える程度に存在し、摩耗可能層の約20乃至45体積%だけ存在することが好ましい。

耐酸化性マトリックス材料は、高温に於ける機械的特性と高温に於ける酸化作用に対する耐性を高度に合わせ持っていなければならない。1200°Fに於けるクリープ強さは、本産業分野に於ける、MarM 200、IN 100、Inconel 718、Waspaloy、Astroloy、Udimet 500、Hastaloy X、Inconel 625といった名前の超合金及びその他の同様な性質及び組成の合金のクリープ強さと同程度であるべきである。

適切なマトリックス金属には、好ましくは1200°Fに於いてニクロムの耐

酸化性を超える優れた耐酸化性を有するニッケルベースの超合金が含まれる。特にイットリウムとハフニウムが様々な組み合わせで加えられた結果として耐酸化性を呈するものが含まれる。耐酸化性の利点は、イットリウムが0.001乃至0.8重量%、ハフニウムが0.10乃至約1.5重量%の範囲にあるとき得られることがわかった。このような材料は急速な酸化に対する抵抗性があり、即ち、苛酷な摩擦が生

じるような状態に曝されても発火しない。このような材料からなる摩耗可能シールは、チタン合金から製造されたブレードと苛酷な条件で相互作用するような場合にもチタンを発火させない。

1200°Fに於いてニクロムより優れた耐酸化性を示すそのような材料は、以下の表1に示すような合金を含む。

表 1

適したマトリックス材料

	合金 1		合金 2		合金 3	
	最小値	最大値	最小値	最大値	最小値	最大値
クロム	5.0	18.0	24.00	26.00	15.00	19.00
アルミニウム	3.0	8.0	5.50	6.50	11.80	13.20
ハフニウム	0.1	1.0	0.50	1.50	0.10	0.40
イットリウム	0.001	0.09	0.05	0.15	0.40	0.80
チタン	0	5.0	-	-	-	-
コバルト	0	20.0	-	-	20.00	24.00
タングステン	0	15.0	7.50	8.50	-	-
モリブデン	0	4.0	-	-	-	-
タンタル	0	12.0	3.50	4.50	-	-
ジルコニウム	0	0.2	-	-	-	-
ホウ素	0	0.2	-	-	-	-
炭素	0	0.2	0.20	0.25	-	0.02
シリコン	-	-	-	-	0.20	0.60
レニウム	0	7.0	-	-	-	-
コロンビウム	0	5.0	-	-	-	-
鉄	-	0.2	-	-	-	-
銅	-	0.1	-	-	-	-
燐	-	0.01	-	0.01	-	0.010
硫黄	-	0.01	-	0.01	-	0.010
鉛	-	0.005	-	-	-	0.00025
ビスマス	-	0.001	-	-	-	0.0001
マンガン	-	0.05	-	-	-	-
ニッケル+微量元素	残余		残余		残余	

このように、本発明に適した耐酸化性を有するニッケルベース超合金は、ハフニウムとイットリウムの両方を含む広い範囲の組成をカバーするものである。広い意味で、このような合金は、5乃至26%のクロム、3乃至13.2%のアルミニウム、0.1乃至1.5%のハフニウム、0.001乃至0.80%のイットリウム、0乃至5.0%のチタン、0乃至24.00%のコバルト、0乃至1

5. 00%のタングステン、0乃至4. 0%のモリブデン、0乃至12. 0%のタンタル、0乃至0. 2%のジルコニウム、0乃至0. 2%のホウ素、0乃至0. 25%の炭素、0乃至0. 60%のシリコン、0乃至7. 0%のレニウム、0乃至5. 0%のコロンビウム、0乃至0. 2%の鉄、0乃至0. 1%の銅、0乃至0. 05%のリン、硫黄、鉛、ビスマス、マンガンの各元素、及び概ねニッケルと微量元素からなる残りを含み得る。

ニッケルベースの超合金に適量のイットリウムとハフニウムを加えることによる耐酸化性の向上は、急速凝固(rapid solidification)を含む粉末冶金技術によって生成される材料にみられる。急速凝固という用語によって、約 $10^4$ ℃/秒より速い冷却速度で材料を冷却することが意図されている。急速凝固の利点に、偏析を概ね防ぐことができるということがある。このことが重要なのは、50または100ppm(0. 005乃至0. 010%)しかない元素を扱う場合、元素が合金全体に均一に分布し局所的に偏析していないということが耐酸化性にとって極めて大切だからである。従って、プラズマスプレーにとって好適なマトリックス粉末は、高い耐酸化性が得られるように適当な濃度でイットリウムとハフニウムの両方を含む急速凝固されたニッケルベース超合金粉末である。5乃至18%のCr、3乃至8%のAl、0. 1乃至1. 0%のHf、0. 001乃至0. 09%のY、0乃至5%のTi、0乃至20%のCo、0乃至15%のW、0乃至4%のMo、0乃至12%のTa、

0乃至0. 2%のZr、0乃至0. 2%のB、0乃至0. 2%のC、0乃至7%のRe、0乃至5%のCb、3乃至9%の(Al+Ti)、5%を超える(W+Ta+Mo+Cb+Re)、及び概ねNiからなる残りを含む合金が好ましい。摩耗可能シールに於けるマトリックス金属の窒化ホウ素に対する比は、金属50乃至65体積%、窒化ホウ素20乃至45体積%、多孔度5乃至15体積%の範囲に収まるとよく、小孔は互いに繋がっておらず透過性が制限されていることが望ましい。本発明によると、上述したように、シールのかさ密度は約3. 6グラム/ccより大きいことが好ましく、より好ましくは約3. 7乃至約5. 3グラム/cc、最も好ましくは約3. 8乃至約5. 2グラム/ccである。これらの

パラメータの関係を表2に示す。ここで窒化ホウ素の比率は、対応するかさ密度及び多孔度に対する体積%で与えられる。

表 2

シール中の窒化ホウ素量

かさ密度 (gm/cc)	体積%で表した金属	体積%で表した多孔度		
		5 %	1 0 %	1 5 %
5.3	66	29	24	19
5.2	65	30	25	20
5.1	64	31	26	21
5.0	63	32	27	22
5.0	62	33	28	23
4.9	61	34	29	24
4.8	60	35	30	25
4.7	59	36	31	26
4.6	58	37	32	27
4.6	57	38	33	28
4.5	56	39	34	29
4.4	55	40	35	30
4.4	54	41	36	31
4.3	53	42	37	32
4.3	52	43	38	33
4.3	51	44	39	34
3.8	50	45	40	35
3.5	49	46	41	36
3.5	48	47	42	37

耐酸化性金属を含む非摩耗性のボンディングコートは、摩耗可能コーティングの形成前に形成される。最も好ましくは、このボンディングコ

ートは摩耗可能層のマトリックス金属と同じ金属を含んでおり、それによってボンディングコートと摩耗可能コーティング層との間の電気化学的腐食作用が低減されるようになっているとよく、更にプラズマスプレーによって形成されることが好ましい。典型的なボンディングコートの厚さは約2乃至約20ミルであり、好ましくは7乃至12ミルである。ボンディングコートの密度は、好ましくは理論値の90%よりは高く、窒化ホウ素を含んでおらず、窒化ホウ素を含む摩耗可能層と比べると摩耗性がより低いことが好ましい。一般に、ボンディングコート材料の粒子サイズは、摩耗可能層の接着強度がより大きくなるようにより粗い面が提供されるよう、摩耗可能層の粒子サイズと同じか或いは幾分か大きいサイズとするとよい。耐酸化性を有する超合金からなる非摩耗性ベース層と、潤滑作用を与える程度の窒化ホウ素を有する低多孔度コーティングとを組み合わせる用いることにより、約1600°Fに達する温度でも使用可能なシールが提供される。この温度は、近い将来進歩したジェットタービンコンプレッサに要求されるであろう最高温度に見合った温度である。

非摩耗性ボンディングコートは、どの金属基板に用いても多くの利点があると考えられるが、特にコーティングされる基板がチタンの場合に有用且つ重要である。なぜなら、ボンディングコートはバリア層としても働き、ブレードの貫通を防ぎブレードがチタン内へ侵入するのを防止するからである。チタン同士が接触する可能性（大きな摩滅の問題を引き起こすことが知られている）及び持続的なチタンの燃焼の可能性を小さくすることが重要である。金属基板は、周知の従来方法によって、プラズマスプレーによるボンディングコート層の形成に対して準備することができる。

非摩耗性ボンディングコートを形成した後に、摩耗可能層が形成され

る。その厚さは約10乃至約200ミルであり、好ましくは約20乃至100ミルである。プラズマデポジションプロセス (plasma deposition process) の終了後、例えば1000乃至1400°Fの温度で1乃至10時間（好ましくは1200°Fの温度で2乃至6時間）コーティングの応力除去をしてもよい。さらに表面粗さが200マイクロインチ未満となるように機械加工することもできる

。

例 1

本発明に基づくプラズマスプレーによるコーティングと、溶射によるコーティングの多孔度を評価するべく比較例を準備した。高温摩耗可能コーティングにも拡張的に用いられる、Metco 301C-NS粉末を含む、高多孔度ニッケルクロム-アルミニウム-窒化ホウ素複合材を基板に溶射してMetco T301コーティングを形成し、多孔度を測定した。耐酸化性を有するマトリックス材料と窒化ホウ素からなる同様のコーティングを、本発明に基づき、同様の基板にプラズマスプレーにより形成した。これらのコーティングのパラメータ及び多孔度は以下の表3の通りである。表3は、典型的な体積パーセントを示している。本発明に基づくコーティングでは大幅に多孔度が小さくなった。

表 3

溶射によるコーティング VS.プラズマスプレーによるコーティング

	<u>溶射</u>		<u>プラズマスプレー</u>	
	粉末	コーティング	粉末	コーティング
BN	18%	10%	47%	30%
金属	82%	50%	53%	60%
多孔度	...	40%	...	10%

溶射による複合材は以下の成分組成（重量%）を有する金属粉末を用いて生成した。



	最小値		最大値
クロム	11.50	-	16.00
鉄	6.00	-	9.50
窒化ホウ素	3.50	-	7.50
アルミニウム	2.50	-	4.50
二酸化シリコン	...	-	4.00
有機固形物	...	-	4.00
ニッケル	60.00	-	...

粒子サイズの分布（ふるいサイズ）は、（+100）のものが最大1%、（+120）のものが最大10.0%、（-325）のものが最大15%であった。

プラズマスプレーによるコーティングに用いたマトリックス材料の組成は以下の通りである。

	最小値		最大値
クロム	8.0	-	10.0
アルミニウム	6.6	-	7.0
タングステン	9.0	-	10.0
タンタル	2.5	-	3.5
モリブデン	0.1	-	1.2
ハフニウム	0.1	-	0.2
イットリウム	0.01	-	0.08
炭素	...	-	0.02
シリコン	...	-	0.09
燐	...	-	0.005
硫黄	...	-	0.005
鉛	...	-	2 ppm
ビスマス	...	-	0.5 ppm
マンガン	...	-	0.02
鉄	...	-	0.1
銅		-	0.05
ニッケル		残余	

粒子サイズの分布（ふるいサイズ）は、（+140）のものが最大1%、（+170）のものが最大7%、（-170, +200）のものが38乃至48%、（-200, +230）のものが34乃至44%、（-230, +270）のものが10乃至20%、（-270）のものが最大4%、（-325）のものが最大1%であった。

プラズマスプレーによるコーティングの窒化ホウ素成分には以下のものが含まれていた（重量%）。

	<u>最小値</u>		<u>最大値</u>
窒化ホウ素	98.0	-	...
酸素	...	-	0.6
炭素	...	-	0.2
他の不純物	...	-	0.3

窒化ホウ素の粒子サイズの分布（ふるいサイズ）は、（+80）のものが最大2%、（-80, +200）のものが最小80%、（-200, +325）のものが最大16%、（-325）のものが最大2%であった。プラズマスプレー粉末のうち47体積%が窒化ホウ素であった。

プラズマスプレーによるコーティングは、Metco 7MBプラズマスプレーガンを用いて形成された。このとき金属粉末の供給量は1分当たり150gであり、窒化ホウ素の供給量は1分当たり45gであった。電流は470アンペアに、電圧は78乃至80ボルトに設定し、窒素を $33 \pm 3 \text{ SLP/M}$ に於いて一次ガスとして用い、水素を二次ガスとして用いた。コーティングは約0.115インチの厚さに形成した。

示されているように、プラズマスプレーでは多孔度がより小さくなり、成分の成膜効率も溶射プロセスに比べて著しく高くなった。このように、プラズマスプレーを用いることによって、同じ材料を溶射することによって得られるのとは比べて、より密度が高く多孔度が低い（従来の30乃至60体積%に対し5乃至15体積%またはそれ未満）コーティングを得ることができる。また、溶射によるコーティングでは金属間結合が弱く多孔度が大きいため、通常、溶射された材料はプラズマスプレーされた材料よりも耐侵食性に劣ることに注意されたい。

## 例2

上述したように、従来の摩耗可能コーティングは、高多孔度、低密度

を目指していた。それに対し、本発明の摩耗可能コーティングでは多孔度によらずに効果的な摩耗が得られる。例1で示したようにして形成された、異なる金属含有量の窒化ホウ素充填シールにマトリックス金属からなるボンディングコート

を付加したものに対するブレード先端摩擦試験の結果を表4に示す。示されている表面仕上げは摩擦ゾーンのものである。

表4

## 摩耗性摩擦リグテスト結果

テスト 番号	シール密度 (gm/cc)	摩耗指数	表面粗さ (マイクロインチ)	備考
A) 滑らかな非透過性シール				
1	4.0	0.002	598	良好
2	4.1	0.002	683	良好
3	4.1	0.002	605	良好
4	4.3	0.002	573	良好
5	4.3	0.002	473	良好
6	4.3	0.002	255	良好
7	4.3	0.020	327	良好
8	4.3	0.030	430	良好
9	4.5	0.001	269	良好
10	4.5	0.040	62	良好
11	4.8	0.090	268	良好
12	5.2	0.001	78	良好
13	5.2	0.020	91	良好
14	5.6	0.070	63	高温
15	5.6	0.055	75	高温
16	5.6	0.030	53	高温
B) 従来の多孔質摩耗可能シール				
17	4.5	0.040	29	クラック発生
18	5.1	0.060	27	クラック発生

表4に於いて、摩耗指数はブレードの摩耗の平均を摩擦深さ (rub dept

h) とブレードの摩耗の和で割ったものであり、従って、小さい値ほど望ましい。指数の値は0.1未満であることが望ましく、0.05未満であるとさらによい。標準的な多孔質の摩耗可能シールと比べた場合、本発明の窒化ホウ素潤滑剤充填シールは、摩耗指数による測定に於いて同等若しくはより優れた摩耗性を有することがわかった。また、多孔質の摩耗可能シールは潤滑性に欠けるため摩擦によって高温となりクラックが発生するため許容できないことが分かった。

従って、本発明の窒化ホウ素潤滑剤によって、ブレード先端とシール表面との間に発生する苛酷な摩擦相互作用が大幅に緩和されることが理解されよう。エンジンの動作条件によっては、そのような相互作用によってシール温度が大気に比べて大幅に上昇することがあり、それによってシール表面にクラックやガラス化が生じたり、あるいはブレード先端に材料が移ってシールの剥落が生じる結果となったりすることがある。例えば、本発明のプラズマスプレーによる摩耗可能シールでは、同じニッケル合金を同等の体積%だけ用いた多孔質シールに対しテストした場合、ブレード先端及びシールの温度が300°F程度低い結果となった。これは、窒化ホウ素が存在することによる摩擦の減少、高いシール密度による熱伝導性の向上による。

第2図は、本発明の耐侵食性を示している。繊維質のHaynes 188コバルトベース合金を含むよく使用される多孔質シール材料であるFelmetal（登録商標）は、通常、約1.6乃至約2.0グラム/ccの密度に於いて約0.020乃至約0.065 cc/侵食材1グラム(cc/gram-of-erodant)の侵食速度を呈する。これらのパラメータ値はこのグラフ範囲から逸脱している。本発明に用いられる同じマトリックス金属に容易に脱落可能な粒子としてLucite（登録商標）を用いて形成された多孔質摩耗可能シールは、典型的には、約2.8乃至約3.5グラム/ccの

密度に於いて約0.020乃至約0.030 cc/侵食材1グラムの侵食速度を呈する。これらの値もグラフの範囲から逸脱している。しかしながら、本発明では侵食速度は0.020 cc/侵食材1グラム未満であり、好ましくは0.01

0cc/侵食材1グラム未満である。図示されているように、粒子状の窒化ホウ素潤滑剤を含むシールのシール密度の増加すると、多孔質のシールと比較して一層耐侵食性が向上する。

### 例3

本発明のシールに於ける多孔度の大幅な減少は、従来のシールと比べて表面粗さの低減にも寄与する。更に、窒化ホウ素を含む金属マトリックス材料の機械加工性の向上により、スプレーされたシールの表面仕上げが一層改善される。

例1に示したようにして形成した幾つかのシールの表面粗さを、商業的に入手可能な多孔質のシール材料の表面粗さと比較して表5に示す。

表5

#### 表面粗さ(マイクロインチ)

	多孔質シール		本発明	
	範囲	平均	範囲	平均
スプレーされた状態	900~1600	1250	375~620	548
機械加工された一点	700~900	800	100~600	150

### 例4

例1に示したようにして更に摩耗可能なシールを形成し、透過率測定を行った。シール層の透過率を測定したところ、3.6グラム/ccより高い密度では0%であることがわかった。このことは、約75%の透過率を呈する多孔質のプラズマスプレーされたシールや、約60%の透

過率を示す商業的に使用されているFeltmetal(登録商標)シールと対照的である。

### 例5

更に、本発明に基づいて形成したコンプレッサシールをガスタービンエンジンに組み込んで試験を行い、滑らかな非透過性シールの効果を測定した。同じエンジンに対する試験により、第3図に示すように、粗い透過性コンプレッサシールを用いた場合と比べて、1%のコンプレッサ効率の向上が本発明によるものと示

された。第3図は、本発明の滑らかな非透過性シールの作用により得られた改善されたHPC効率（高圧コンプレッサ効率）を従来の最新の多孔質摩耗可能シールと比較して表したものである。広いエンジン作動条件に於いて明らかに全点で効率が改善されている。この効率の差は、0.1%の改善が大成功と考えられるこの技術では大きな成果である。

#### 例6

更に、様々な透過率を有するコンプレッサシールを、フルスケール実験用リグ及び様々な大きさのガスタービンエンジンに於いて試験し、透過率を小さくすることのエンジン効率に与える効果を測定した。本発明によって透過率のより高い従来のシールと比べてHPC効率が向上することが一連のエンジン試験に於いて示された。それを第4図に示す。この図は、本発明に基づいて形成されたシールの透過率を0に近づけながら動作させたとき、2つの異なるエンジングループ、エンジンAとエンジンBの100%ピーク断熱エンジン効率に対する改善が、それぞれ約0.5及び0.75%に達することを示している。この効率の差は、0.1%の改善が大成功と考えられるこの技術では大きな成果である。

本発明を好適実施例に基づいて詳細に説明してきたが、当業者には理解されるように、様々な変形変更が本発明の精神及び範囲を逸脱するこ

となく可能である。





【図2】

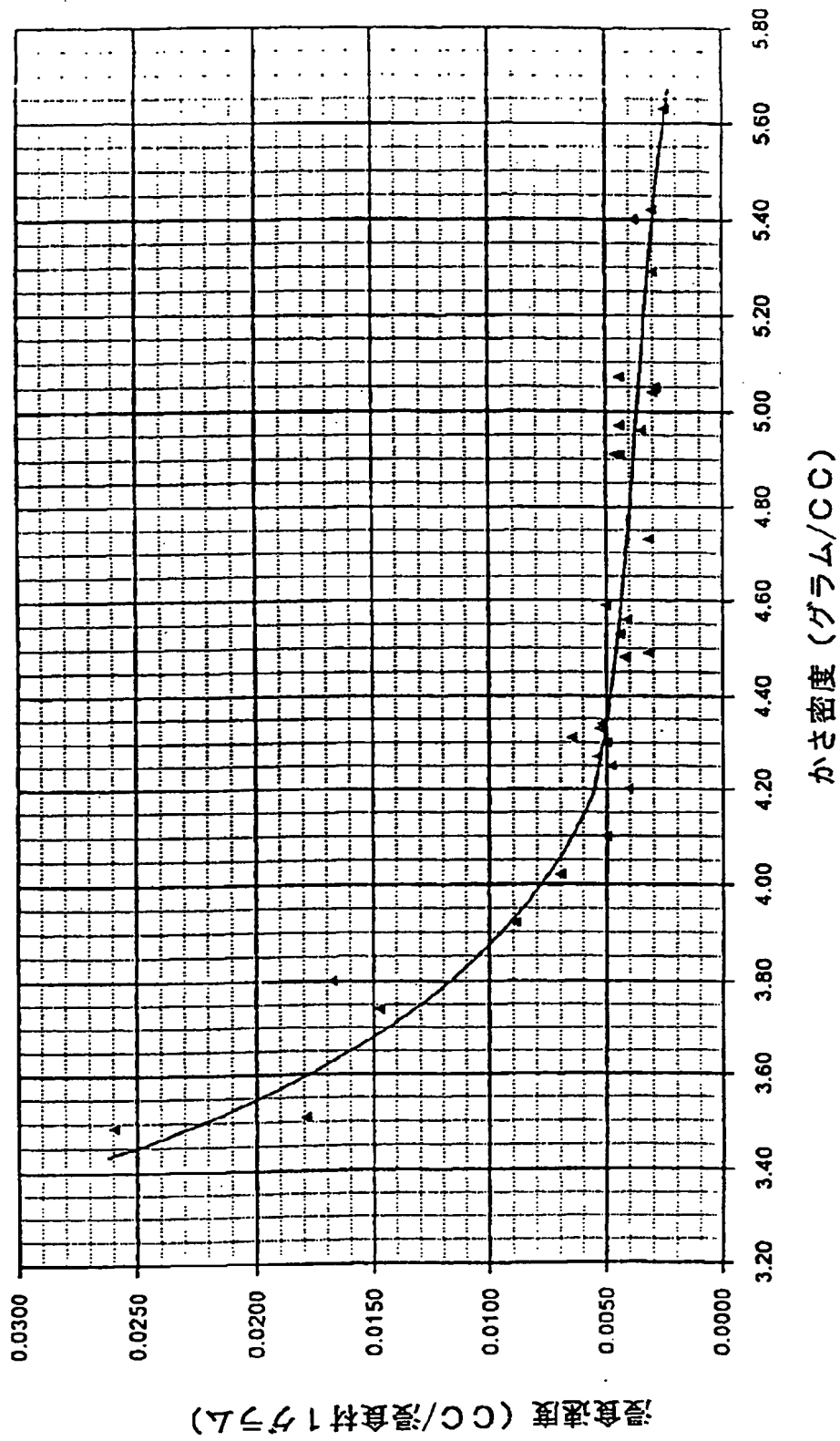


FIG. 2

【図3】

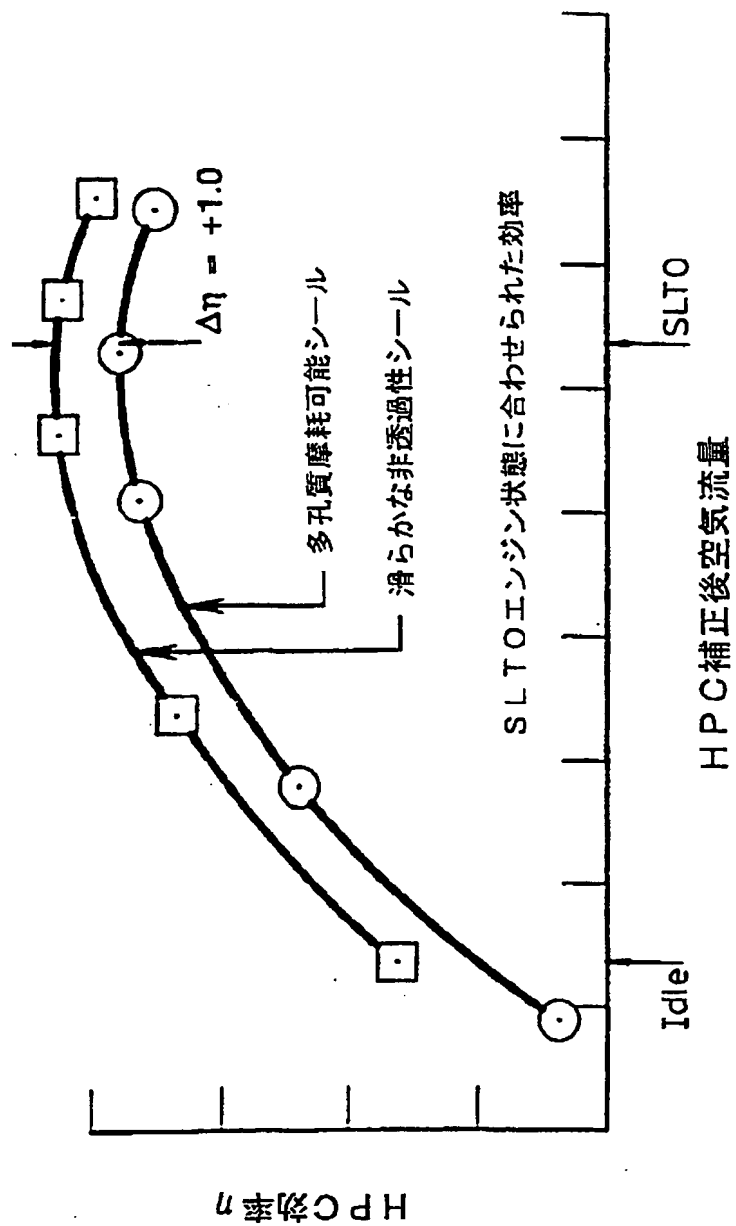
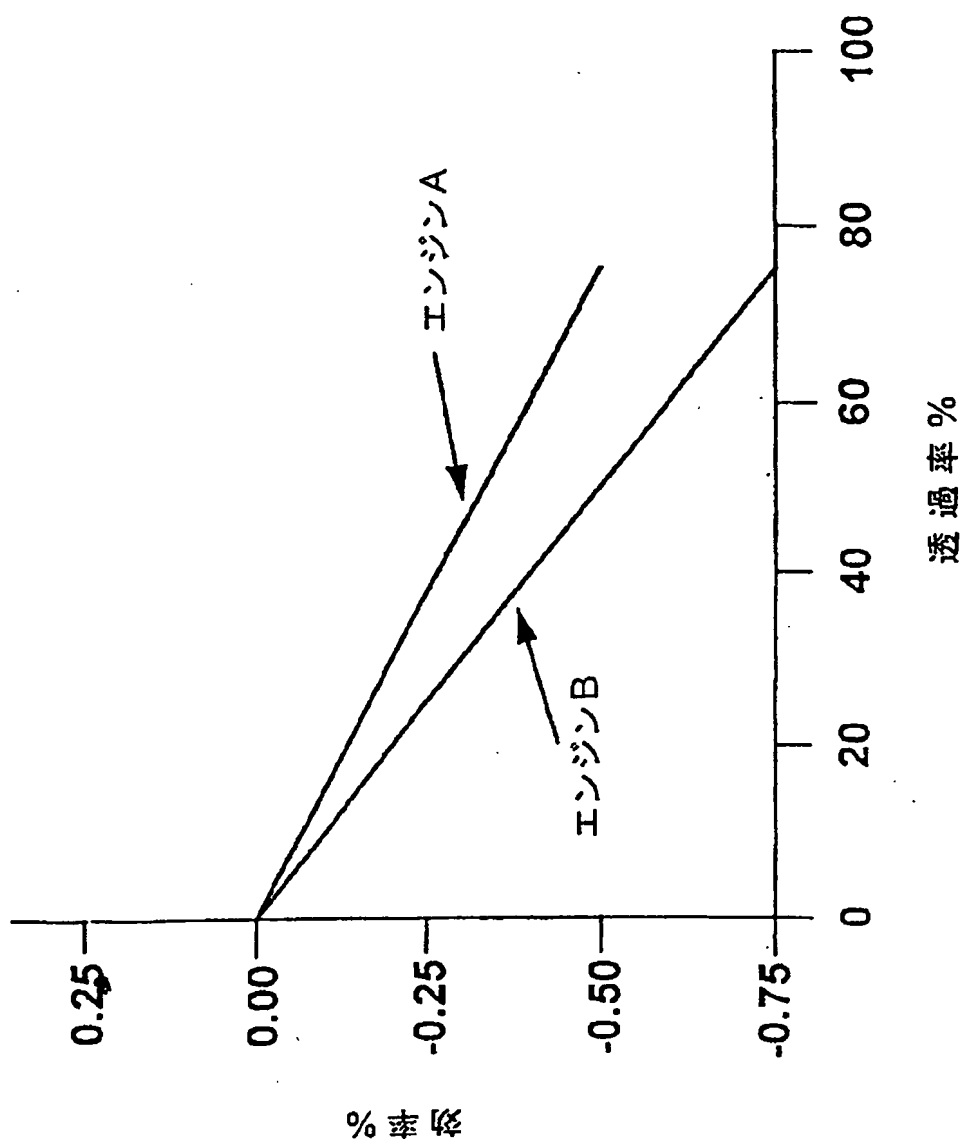


FIG. 3

【図4】

FIG. 4

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1995年7月31日

【補正内容】

従って、本発明の目的は、摩耗可能であるとともに滑らかでガス流を通さないコンプレッサシールを提供することにより、エンジン効率に寄与する改善されたシールシステムを提供することである。本発明の更なる目的は、プラズマスプレーされた金属材料と潤滑を与える程度の窒化ホウ素を含む第2相と、互いに繋がっていない多数の小孔を含むコンプレッサシールを提供することである。

#### 発明の要約

本発明によると、耐酸化性を有する金属粒子と窒化ホウ素粒子の混合体をマルチポートインジェクション(multiple port injection)を用いてプラズマスプレーすることによって、改善されたプラズマスプレーによる摩耗可能シールが提供される。大気条件下では溶融しないが約2871℃(5200°F)で昇華する窒化ホウ素は、プラズマスプレープロセスに概ね影響されない。この摩耗可能な耐酸化性金属・窒化ホウ素混合体の多孔度は約5乃至約15体積%であり、従来技術の摩耗可能なコンプレッサシールの多孔度が通常30%以上であったことと対照的である。また、本発明によるプラズマスプレーによる金属シールは、形成時の典型的な表面粗さは約381μm(150マイクロインチ)であり、エンジン動作後の典型的な表面粗さは約254μm乃至約1524μm(約100乃至約600マイクロインチ)である。

従来技術のプラズマスプレーによる多孔質の摩耗可能シールは、典型的には、形成時に於いて約1524μm乃至約2032μm(約600乃至約800マイクロインチ)の表面粗さを有し、エンジン動作後に於いて2540μm乃至3048μm(1000乃至1200マイクロインチ)の表面粗さを有していた。このような表面粗さの大幅な改善及び孔同士の繋がりをなくすことにより、1.0%以上といったコンプレッサ効率の大幅な改善がなされる。本発明に於いて、窒化ホウ素は潤滑剤として働くとともに、従来用いられていたスプレー形成された多孔質金属摩耗可能シールにみられる孔のほとんどを塞ぐように働き得る。

これは多分に摩耗可能シールとブレードエアfoil面の侵食、及びブレード先端とシールとの間の摩擦相互作用によるものと思われる。更に、シール自体を通過するガス流が極力少なくなるよう、ガスに対する非透過性が望まれる。表面が滑らかに仕上げられた非透過性シールによって、コンプレッサの全体的な効率が従来の透過性シールと比べて約1%向上することが示された。また、シールの非透過性によって微細粒子（例えば、ほこりや塵）の捕捉が防止される。捕捉された粒子は、ブレード先端に対し研磨剤として働いてそれらを不均一に摩耗させ得る。ガスの流路の表面を滑らかに仕上げることは空気流全体を改善し、効率にも寄与する。最後に、耐酸化性はコンプレッサの動作温度の上昇（将来760℃（1400°F）乃至871℃（1600°F）に達すると予測されている）のために要求される。耐酸化性が長期に渡って持続することによって、摩耗可能材料の侵食速度も改善される。

本発明の摩耗可能シールは、プラズマスプレープロセスを用いることによって形成されるが、このときプラズマスプレーの条件は、多孔度を極力小さくして密度を制御し概ね透過性をゼロとするため、高エネルギープラズマスプレーが得られるように選択されることが好ましい。好適には、米国特許第4,696,855号明細書（本明細書に引証として加える）に示されているようなマルチポートプラズマガンが用いられる。このプラズマガンはマトリックス金属粉末と窒化ホウ素粉末を異なる点に於いて注入することができ、それにより金属がプラズマ中にある時間は短く、より耐熱性の高い窒化ホウ素がプラズマス中にある時間は長くすることができる。

高エネルギープラズマガンを用いることにより、コーティングの多孔度は低下（好ましくは15重量%未満）し、耐侵食性及び均一性が大幅に向上する。従来技術に於いて摩耗可能なコーティングを形成するのに用いられていた溶射プロセスはよりエネルギーの低いプロセスであり、それによって生成されるコーティングの多孔度は通常30乃至60体積%であった。それに対し、本発明に基づいて形成されるコーティングの金属含有量は約50乃至約65体積%であり、このコーティングは約3.6グラム/ccより大きな、好ましくは約3.7乃至約5.

3グラム/cc、最も好ましくは約3.8乃至5.2グラム/ccのかさ密度 (bulk density) を有する。

本発明では、この現象を利用するべく、注入ポートの実用的な最大数として、金属に対して3つ及び窒化ホウ素に対し3つの注入ポートを使用する。

成分材料の比率を現場で変えることができることにより、このプロセスはオートメーション及びインテリジェントプロセッシング (intelligent processing) による制御に適したものとなっている。ガンマバックスパッタ (gamma back spatter) または放射の減衰によって現場で測定されたコーティング密度は比率制御がなされるように、コンピュータアルゴリズム及びプロセスコントローラに送られる。例えばキャパシタンス渦電流測定 (capacitance eddy current measurement) のような自動化された厚さ測定により、成分流量の測定とも相俟って、シール密度を自動測定しそれを合格基準として用いることができる。

金属及び窒化ホウ素成分のプラズマスプレーによる被着は、従来の商業的に入手可能なマルチポートプラズマスプレーーチを用いることによって行うことができる。好ましくは、窒化ホウ素用に3つの入力ポートを有し、金属成分用に3つの入力ポートを有するマルチインジェクションフェースプレートが使用される。フェースプレートに自動クリーニングポートが組み込まれており、周期的に空気または不活性ガスが注入され粉末ポートが清浄されるようになっていると更によい。このようにして、このプロセスを摩耗可能材料が所望の厚さに被着するまで続けた。このような装置を用いてスプレープロセスを実行し、生じる熱応力も許容可能なレベルに保ちシールの破碎も生じることなく、0.254 cm (0.100インチ) を超える厚さの材料を被着させることができる。

こうして、適切な構造及び接着強度を有する厚い均一なコーティングを得ることができる。従来のサーマルスプレーされたシールでは初期特性が良好であるのに対し、本発明のプラズマスプレーによるシールは、エンジンの使用期間に渡って良好な特性を持続する。上述したようにシール密度は品質合格基準として用いることができるが、それはプラズマスプレーのパラメータが許容範囲内にある場合

、この特性とシールの性能がよく相関するからである。

シール密度の測定は、摩耗可能な層を透過したガンマ線放射の放射強度の減衰を計測し、それをシール密度の計算に用いる非破壊測定によるのが最も良い。そのような測定方法は1988年11月8日にJanowskyらに付与された米国特許第4,783,341号明細書に開示されている。プラズマスプレー過程に於いて試験片を生成して、例えば“ASTMC-20”のような破壊法を用いて評価することもできる。好ましくは、窒化ホウ素は約44乃至177ミクロンのサイズの粒子からなる粉末として供給され、耐酸化性金属材料は44乃至150ミクロン、好ましくは44乃至105ミクロンの大きさの粒子からなる粉末として供給される。窒化ホウ素は摩耗可能な自己潤滑性を有する安定した充填材であり、比較的柔らかな結晶構造を有し、容易に剪断され得る六方晶系材料である。ガスタービンエンジンに於いて遭遇する環境に対し耐性を有し、約871℃(1600°F)に達する温度に於いて熱的に安定した永久的な充填材である窒化ホウ素は潤滑を与える程度に存在し、摩耗可能層の約20乃至45体積%だけ存在することが好ましい。

耐酸化性マトリックス材料は、高温に於ける機械的特性と高温に於ける酸化作用に対する耐性を高度に合わせ持っていなければならない。649℃(1200°F)に於けるクリープ強さは、本産業分野に於ける、MarM 200、IN 100、Inconel 718、Waspaloy、Astroloy、Udimet 500、Hastaloy X、Inconel 625といった名前の超合金及びその他の同様な性質及び組成の合金のクリープ強さと同程度であるべきである。

適切なマトリックス金属には、好ましくは649℃(1200°F)に於いてニクロムの耐酸化性を超える優れた耐酸化性を有するニッケルベースの超合金が含まれる。特にイットリウムとハフニウムが様々な組み合わせで加えられた結果として耐酸化性を呈するものか含まれる。耐酸化性の利点は、イットリウムが0.001乃至0.8重量%、ハフニウムが0.10乃至約1.5重量%の範囲にあるとき得られることがわかった。

このような材料は急速な酸化に対する抵抗性があり、即ち、苛酷な摩擦が生じるような状態に曝されても発火しない。このような材料からなる摩耗可能シールは、チタン合金から製造されたブレードと苛酷な条件で相互作用するような場合にもチタンを発火させない。

649℃(1200°F)に於いてニクロムより優れた耐酸化性を示すそのような材料は、以下の表1に示すような合金を含む。

耐酸化性金属を含む非摩耗性のボンディングコートは、摩耗可能コーティングの形成前に形成される。最も好ましくは、このボンディングコートは摩耗可能層のマトリックス金属と同じ金属を含んでおり、それによってボンディングコートと摩耗可能コーティング層との間の電気化学的腐食作用が低減されるようになっているとよく、更にプラズマスプレーによって形成されることが好ましい。典型的なボンディングコートの厚さは約0.051mm乃至約0.508mm(約2乃至約20ミル)であり、好ましくは0.178mm乃至0.305mm(7乃至12ミル)である。ボンディングコートの密度は、好ましくは理論値の90%よりは高く、窒化ホウ素を含んでおらず、窒化ホウ素を含む摩耗可能層と比べると摩耗性がより低いことが好ましい。一般に、ボンディングコート材料の粒子サイズは、摩耗可能層の接着強度がより大きくなるようにより粗い面が提供されるよう、摩耗可能層の粒子サイズと同じか或いは幾分か大きいサイズとするとよい。耐酸化性を有する超合金からなる非摩耗性ベース層と、潤滑作用を与える程度の窒化ホウ素を有する低多孔度コーティングとを組み合わせることで用いることにより、約871℃(1600°F)に達する温度でも使用可能なシールが提供される。この温度は、近い将来進歩したジェットタービンコンプレッサに要求されるであろう最高温度に見合った温度である。

非摩耗性ボンディングコートは、どの金属基板に用いても多くの利点があると考えられるが、特にコーティングされる基板がチタンの場合に有用且つ重要である。なぜなら、ボンディングコートはバリア層としても働き、ブレードの貫通を防ぎブレードがチタン内へ侵入するのを防止するからである。



チタン同士が接触する可能性（大きな摩滅の問題を引き起こすことが知られている）及び持続的なチタンの燃焼の可能性を小さくすることが重要である。金属基板は、周知の従来方法によって、プラズマスプレーによるボンディングコート層の形成に対して準備することができる。

非摩耗性ボンディングコートを形成した後に、摩耗可能層が形成される。その厚さは約0.254mm乃至約0.508mm（約10乃至約200ミル）であり、好ましくは約0.508mm乃至約2.54mm（約20乃至100ミル）である。

プラズマデポジションプロセス(plasma deposition process)の終了後、例えば578℃乃至760℃（1000乃至1400°F）の温度で1乃至10時間（好ましくは649℃（1200°F）の温度で2乃至6時間）コーティングの応力除去をしてもよい。さらに表面粗さが508μm（200マイクロインチ）未満となるように機械加工することもできる。

#### 例1

本発明に基づくプラズマスプレーによるコーティングと、溶射によるコーティングの多孔度を評価するべく比較例を準備した。高温摩耗可能コーティングにも拡張的に用いられる、Metco 301C-NS粉末を含む、高多孔度ニッケルクロム-アルミニウム-窒化ホウ素複合材を基板に溶射してMetco T301コーティングを形成し、多孔度を測定した。耐酸化性を有するマトリックス材料と窒化ホウ素からなる同様のコーティングを、本発明に基づき、同様の基板にプラズマスプレーにより形成した。これらのコーティングのパラメータ及び多孔度は以下の表3の通りである。表3は、典型的な体積パーセントを示している。本発明に基づくコーティングでは大幅に多孔度が小さくなった。

表 3

溶射によるコーティング VS.プラズマスプレーによるコーティング

	<u>溶射</u>		<u>プラズマスプレー</u>	
	粉末	コーティング	粉末	コーティング
BN	18%	10%	47%	30%
金属	82%	50%	53%	60%
多孔度	...	40%	...	10%

プラズマスプレーによるコーティングの窒化ホウ素成分には以下のものが含まれていた（重量％）。

	<u>最小値</u>		<u>最大値</u>
窒化ホウ素	98.0	-	...
酸素	...	-	0.6
炭素	...	-	0.2
他の不純物	...	-	0.3

窒化ホウ素の粒子サイズの分布（ふるいサイズ）は、（+80）のものが最大2％、（-80，+200）のものが最小80％、（-200，+325）のものが最大16％、（-325）のものが最大2％であった。プラズマスプレー粉末のうち47体積％が窒化ホウ素であった。

プラズマスプレーによるコーティングは、Metco 7MBプラズマスプレーガンを用いて形成された。このとき金属粉末の供給量は1分当たり150gであり、窒化ホウ素の供給量は1分当たり45gであった。電流は470アンペアに、電圧は78乃至80ボルトに設定し、窒素を $33 \pm 3$ SLP/Mに於いて一次ガスとして用い、水素を二次ガスとして用いた。コーティングは約2.92mm（0.115インチ）の厚さに形成した。

示されているように、プラズマスプレーでは多孔度がより小さくなり、成分の成膜効率も溶射プロセスに比べて著しく高くなった。このように、プラズマスプ

レーを用いることによって、同じ材料を溶射することによって得られるのとは比べて、より密度が高く多孔度が低い（従来の30乃至60体積%に対し5乃至15体積%またはそれ未満）コーティングを得ることができる。

また、溶射によるコーティングでは金属間結合が弱く多孔度が大きいため、通常、溶射された材料はプラズマスプレーされた材料よりも耐侵食性に劣ることに注意されたい。

## 例 2

上述したように、従来の摩耗可能コーティングは、高多孔度、低密度を目指していた。それに対し、本発明の摩耗可能コーティングでは多孔度によらずに効果的な摩耗が得られる。

例1で示したようにして形成された、異なる金属含有量の窒化ホウ素充填シールにマトリックス金属からなるボンディングコートを付加したものに対するブレード先端摩擦試験の結果を表4に示す。示されている表面仕上げは摩擦ゾーンのものである。

表 4

## 摩耗性摩擦リグテスト結果

テスト 番号	シール密度 (gm/cc)	摩耗指数	表面粗さ (マイクロインチ)	備考
A) 滑らかな非透過性シール			$\mu m$	
1	4.0	0.002	1519 (598)	良好
2	4.1	0.002	1735 (683)	良好
3	4.1	0.002	1537 (605)	良好
4	4.3	0.002	1455 (573)	良好
5	4.3	0.002	1201 (473)	良好
6	4.3	0.002	648 (255)	良好
7	4.3	0.020	831 (327)	良好
8	4.3	0.030	1092 (430)	良好
9	4.5	0.001	683 (269)	良好
10	4.5	0.040	157 ( 62)	良好
11	4.8	0.090	681 (268)	良好
12	5.2	0.001	198 ( 78)	良好
13	5.2	0.020	231 ( 91)	良好
14	5.6	0.070	160 ( 63)	高温
15	5.6	0.055	191 ( 75)	高温
16	5.6	0.030	135 ( 53)	高温
B) 従来の多孔質摩耗可能シール				
17	4.5	0.040	74 ( 29)	クラック発生
18	5.1	0.060	69 ( 27)	クラック発生

表4に於いて、摩耗指数はブレードの摩耗の平均を摩擦深さ (rub depth) とブレードの摩耗の和で割ったものであり、従って、小さい値ほど望ましい。指数の値は0.1未満であることが望ましく、0.05未満であるとさらによい。標準的な多孔質の摩耗可能シールと比べた場合、本発明の窒化ホウ素潤滑剤充填シー

ルは、摩耗指数による測定に於いて同等若しくはより優れた摩耗性を有することがわかった。また、多孔質の摩耗可能シールは潤滑性に欠けるため摩擦によって高温となりクラックが発生するため許容できないことが分かった。

従って、本発明の窒化ホウ素潤滑剤によって、ブレード先端とシール表面との間に発生する苛酷な摩擦相互作用が大幅に緩和されることが理解されよう。エンジンの動作条件によっては、そのような相互作用によってシール温度が大気に比べて大幅に上昇することがあり、それによってシール表面にクラックやガラス化が生じたり、あるいはブレード先端に材料が移ってシールの剥落が生じる結果となったりすることがある。例えば、本発明のプラズマスプレーによる摩耗可能シールでは、同じニッケル合金を同等の体積%だけ用いた多孔質シールに対しテストした場合、ブレード先端及びシールの温度が $167^{\circ}\text{C}$  ( $300^{\circ}\text{F}$ ) 程度低い結果となった。これは、窒化ホウ素が存在することによる摩擦の減少、高いシール密度による熱伝導性の向上による。

第2図は、本発明の耐侵食性を示している。繊維質のHaynes 188コバルトベース合金を含むよく使用される多孔質シール材料であるFelmetal（登録商標）は、通常、約 $1.6$ 乃至約 $2.0$ グラム/ccの密度に於いて約 $0.020$ 乃至約 $0.065$  cc/侵食材1グラム (cc/gram-of-erodant) の侵食速度を呈する。これらのパラメータ値はこのグラフ範囲から逸脱している。

本発明に用いられる同じマトリックス金属に容易に脱落可能な粒子としてLucite（登録商標）を用いて形成された多孔質摩耗可能シールは、典型的には、約 $2.8$ 乃至約 $3.5$ グラム/ccの密度に於いて約 $0.020$ 乃至約 $0.030$  cc/侵食材1グラムの侵食速度を呈する。これらの値もグラフの範囲から逸脱している。しかしながら、本発明では侵食速度は $0.020$  cc/侵食材1グラム未満であり、好ましくは $0.010$  cc/侵食材1グラム未満である。図示されているように、粒子状の窒化ホウ素潤滑剤を含むシールのシール密度の増加すると、多孔質のシールと比較して一層耐侵食性が向上する。

### 例3

本発明のシールに於ける多孔度の大幅な減少は、従来のシールと比べて表面粗さの低減にも寄与する。更に、窒化ホウ素を含む金属マトリックス材料の機械加工性の向上により、スプレーされたシールの表面仕上げが一層改善される。

例1に示したようにして形成した幾つかのシールの表面粗さを、商業的に入手可能な多孔質のシール材料の表面粗さと比較して表5に示す。

表5

表面粗さ ( $\mu\text{m}$  / (マイクロインチ))

	<u>多孔質シール</u>		<u>本発明</u>	
	<u>範囲</u>	<u>平均</u>	<u>範囲</u>	<u>平均</u>
スプレーされた状態	2286~4064	3175	953~1575	1392
	(900~1600)	(1250)	(375~620)	(548)
機械加工された一点	1778~2286	2032	254~1524	381
	(700~900)	(800)	(100~600)	(150)

例4

例1に示したようにして更に摩耗可能なシールを形成し、透過率測定を行った。シール層の透過率を測定したところ、3.6グラム/ccより高い密度では0%であることがわかった。このことは、約75%の透過率を呈する多孔質のプラズマスプレーされたシールや、約60%の透過率を示す商業的に使用されているFeltmetal (登録商標) シールと対照的である。

例5

更に、本発明に基づいて形成したコンプレッサシールをガスタービンエンジンに組み込んで試験を行い、滑らかな非透過性シールの効果を測定した。

請求の範囲

1. ガスタービンエンジン用複合材シールであって、
  - a. 金属基板と、
  - b. 前記基板上に形成された接着性ボンディングコートであって、耐酸化性を有する超合金を含み低い摩耗性を示す該ボンディングコートと、

c. 前記ボンディングコート上にプラズマスプレーされた均一な摩耗可能層であって、50乃至65体積%の耐酸化性を有する超合金と、20乃至45体積%の六方晶系窒化ホウ素と、約25体積%未満の多孔度とを有し、表面粗さが約1524mm未満である該摩耗可能層とを含むことを特徴とする複合材シール。

2. 前記超合金がイットリウムとハフニウムを両方とも含むニッケルベースの超合金を含み、649℃(1200°F)に於いてニクロムの耐酸化性を超える耐酸化性によって特徴づけられることを特徴とする請求項1に記載の複合材シール。

3. 前記ボンディングコートが0.051mm乃至0.508mm(2乃至20ミル)の厚さを有し、前記基板にプラズマスプレーによって形成され、前記摩耗可能層内にあるのと概ね同じ超合金を含んでいることを特徴とする請求項2に記載の複合材シール。

4. 前記耐酸化性を有する超合金が、5乃至26%のCrと、3乃至13.2%のAlと、0.1乃至1.5%のHfと、0.001乃至0.80%のYと、0乃至5.0%のTiと、0乃至24%のCoと、0乃至15%のWと、0乃至4%のMoと、0乃至12%のTaと、0乃至0.2%のZrと、0乃至0.2%のBと、0乃至0.25%のCと、0乃至0.60%のSiと、0乃至7.0%のReと、0乃至5.0%のCbと、0乃至0.2%の鉄と、0乃至0.1%の銅と、0乃至0.05%の燐、硫黄、鉛、ビスマス、及びマンガンの各々と、概ねNi及

び微量元素からなる残余とを含むことを特徴とする請求項3に記載の複合材シール。

5. 前記窒化ホウ素のプラズマスプレー前の粒子サイズが44乃至177ミクロンであることを特徴とする請求項4に記載の複合材シール。

6. 前記耐酸化性を有する合金のプラズマスプレー前の粒子サイズが44乃至150ミクロンであることを特徴とする請求項4に記載の複合材シール。

7. 前記摩耗可能層の厚さが0.254mm乃至5.08mm(10乃至200ミル)であることを特徴とする請求項4に記載の複合材シール。

8. 前記摩耗可能層の多孔度が5乃至15体積%であることを特徴とする請求項4に記載の複合材シール。

9. 前記超合金が、5乃至18%のCrと、3乃至8%のAlと、0.1乃至1.0%のHfと、0.001乃至0.09%のYと、0乃至5%のTiと、0乃至20%のCoと、0乃至15%のWと、0乃至4%のMoと、0乃至12%のTaと、0乃至0.2%のZrと、0乃至0.2%のBと、0乃至0.2%のCと、0乃至7%のReと、0乃至5%のCbと、3乃至9%の(Al+Ti)と、5%を超える(W+Ta+Mo+Cb+Re)と、残りであるNiとを含むことを特徴とする請求項8に記載の複合材シール。

10. 前記超合金が、8.0乃至10.0%のCrと、6.6乃至7.0%のAlと、9.0乃至10.0%のWと、2.5乃至3.5%のTaと、0.1乃至1.2%のMoと、0.1乃至0.2%のHfと、0.01乃至0.08%のYと、0.02%未満のCと、0.09%未満のSiと、0.005%未満のPと、0.005%未満のSと、2ppm未満のPbと、0.5ppm未満のBiと、0.02%未満のMnと、0.1%未満のFeと、0.05%未満のCuと、残りのNiとを含む

ことを特徴とする請求項8に記載の複合材シール。

11. ガスタービンエンジン用の摩耗可能シールアセンブリであって、

a. 金属基板と、

b. 0.051mm乃至0.508mm(2乃至20ミル)の厚さを有し、649℃(1200°F)に於いてニクロムの耐酸化性を超える耐酸化性を有するプラズマスプレーされたニッケルベースの超合金から概ねなる前記基板上に形成された接着性ボンディングコートと、

c. 前記ボンディングコート上にプラズマスプレーされた摩耗可能層であって、0.254mm乃至5.08mm(10乃至200ミル)の厚さを有し、ニクロムを超える耐酸化性を有するイットリウムとハフニウムを両方含む50乃至65体積%のニッケルベース超合金と、20乃至45体積%の六方晶系窒化ホウ素とを含み、多孔度が約15%より小さく、形成時の表面粗さが約1524μm(



600マイクロインチ) 未満である該摩耗可能層とを含むことを特徴とする摩耗可能シールアセンブリ。

12. 摩耗可能シールアセンブリの製造方法であって、

- a. プラズマスプレーコーティングを形成するための基板を準備する過程と、
- b. 649℃ (1200° F) に於いてニクロムの耐酸化性より優れた耐酸化性を有するニッケルベースの超合金から概ねなる低多孔度ボンディングコート層を前記基板上にプラズマスプレーにより形成する過程と、
- c. 前記ボンディング層上に50乃至65体積%の耐酸化性を有するニッケルベース超合金と、20乃至45体積%の六方晶系窒化ホウ素と、15体積%未満の多孔度とを有する摩耗可能層をプラズマスプレーにより形成する過程とを含むことを特徴とする方法。

13. 前記プラズマスプレー過程がマルチポートプラズマスプレーによることを特徴とする請求項12に記載の方法。

14. 前記摩耗可能層の各成分に対し独立した粉末注入及びキャリアガス流を用いることを特徴とする請求項13に記載の方法。

15. 前記ボンディングコート層と前記摩耗可能層の両方で用いられる前記ニッケルベース超合金が、重量%で、5乃至26%のCrと、3乃至13.2%のAlと、0.1乃至1.5%のHfと、0.001乃至0.80%のYと、0乃至5.0%のTiと、0乃至24%のCoと、0乃至15%のWと、0乃至4%のMoと、0乃至12%のTaと、0乃至0.2%のZrと、0乃至0.2%のBと、0乃至0.25%のCと、0乃至0.60%のSiと、0乃至7.0%のReと、0乃至5.0%のCbと、0乃至0.2%の鉄と、0乃至0.1%の銅と、0乃至0.05%の燐、硫黄、鉛、ビスマス、及びマンガンの各々と、概ねNi及び微量元素からなる残余とを含むことを特徴とする請求項14に記載の方法。

16. 前記ボンディングコート層が0.051mm乃至0.508mm (2乃至20ミル) の厚さを有し、前記摩耗可能層が0.254mm乃至5.08mm (10乃至200ミル) の厚さと、15体積%より小さい多孔度と、約3.7乃至

約5.3グラム/ccの密度と、約1524 $\mu$ m(600マイクロインチ)未満の形成時表面粗さとを有することを特徴とする請求項15に記載の方法。

17. 前記ボンディングコート層及び前記摩耗可能層の厚さが、形成過程の間、自動測定手段によって制御されることを特徴とする請求項16に記載の方法。

18. スプレー前の前記窒化ホウ素の粒子サイズが44乃至177ミクロンであり、スプレー前の前記耐酸化性を有する超合金の粒子サイズが

44乃至150ミクロンであり、各々に対し3つの注入ポートが用いられることを特徴とする請求項17に記載の方法。

19. 前記超合金が、重量%で、8.0乃至10.0%のCrと、6.6乃至7.0%のAlと、9.0乃至10.0%のWと、2.5乃至3.5%のTaと、0.1乃至1.2%のMoと、0.1乃至0.2%のHfと、0.01乃至0.08%のYと、0.02%未満のCと、0.09%未満のSiと、0.005%未満のPと、0.005%未満のSと、2ppm未満のPbと、0.5ppm未満のBiと、0.02%未満のMnと、0.1%未満のFeと、0.05%未満のCuと、残りのNiとを含むことを特徴とする請求項18に記載の方法。

20. ガスタービンエンジン用複合材シールであって、

a. 金属基板と、

b. 前記基板上に形成された接着性ボンディングコートであって、耐酸化性を有する超合金を含み低い摩耗性を示す該ボンディングコートと、

c. 前記ボンディングコート上にプラズマスプレーされた均一な摩耗可能層であって、摩耗指数が0.1未満であり、侵食速度が0.020cc/侵食材1グラム未満であり、649℃(1200°F)に於いてニクロムの耐酸化性を越える耐酸化性を有し、表面粗さが約1524 $\mu$ m未満であることによって特徴づけられる超合金を含む該摩耗可能層とを含むことを特徴とする複合材シール。

21. 前記摩耗可能層の前記超合金が、イットリウムとハフニウムを両方とも含むニッケルベース超合金を含むことを特徴とする請求項20に記載の複合材シール。

22. 前記ボンディングコートが0.051mm乃至0.508mm(2乃至2

0ミル)の厚さを有し、前記基板上にプラズマスプレーによって形成され、前記摩耗可能層内に存在するのと同じ超合金から概ねな

ることを特徴とする請求項21に記載の複合材シール。

23. 前記摩耗可能層の厚さが0.254mm乃至5.08mm(10乃至200ミル)であり、その多孔度が5乃至15体積%であることを特徴とする請求項22に記載の複合材シール。

24. ガスタービンエンジン用摩耗可能シールアセンブリであって、

a. 金属基板と、

b. 前記基板上に形成され、0.051mm乃至0.508mm(2乃至20ミル)の厚さを有し、649℃(1200°F)に於いてニクロムの耐酸化性を越える耐酸化性を有するプラズマスプレーされたニッケルベース超合金から概ねなる接着性ボンディングコートと、

c. 前記ボンディングコート上にプラズマスプレーされた摩耗可能層であって、0.254mm乃至5.08mm(10乃至200ミル)の厚さを有し、イットリウムとハフニウムを両方とも含みニクロムよりも優れた耐酸化性を有する50乃至65体積%のニッケルベース超合金と、20乃至45体積%の六方晶系窒化ホウ素と、15体積%未満の多孔度と、約1524 $\mu$ m(600マイクロインチ)より小さな形成時表面粗さと、約20%未満の透過率と、3.6グラム/ccより大きなかさ密度とを有する該摩耗可能層とを含むことを特徴とする摩耗可能シールアセンブリ。

25. 前記シールが、20%未満の透過率と、5乃至15体積%の多孔度と、3.8乃至5.2グラム/ccのかさ密度と、0.1未満の摩耗指数と、0.020cc/侵食材1グラム未満の侵食速度とによって特徴づけられ、更に前記シールが金属基板と、ボンディングコートと、プラズマスプレーされた摩耗可能層とを含み、前記摩耗可能層が20乃至45体積%の六方晶系窒化ホウ素と、イットリウムとハフニウムを両方とも含みニクロムよりも優れた耐酸化性を有する50乃至65体積%のニ

ツケルベース超合金とを含み、更に表面粗さが約1524 $\mu$ m未満であることを特徴とする摩耗可能シールアセンブリ。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 94/12431

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C23C4/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 585 (C-669) 22 December 1989 & JP,A,01 242 786 (MITSUBISHI HEAVY IND) 27 September 1989 see abstract ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 279 (M-1136) 16 July 1991 & JP,A,03 096 601 (TOYOTA MOTOR CORP) 22 April 1991 see abstract ---	
A	EP,A,0 311 847 (BATTELLE-INSTITUT) 19 April 1989 ---	
A	EP,A,0 229 936 (TECHNISCHE UNIVERSITAT KARL-MARX-STADT) 29 July 1987 -----	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of making of the international search report
28 February 1995		09.03.95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Elsen, D

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Internar Application No

PCT/US 94/12431

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0311847	19-04-89	DE-A- 3734768	03-05-89
EP-A-0229936	29-07-87	JP-A- 63026350	03-02-88
		US-A- 4731302	15-03-88

---

フロントページの続き

- (72)発明者 アップルビー、ジョン・ダブリュ  
アメリカ合衆国フロリダ州33410・パーム  
ビーチガーデンズ・パニアンストリート  
11832
- (72)発明者 ナルサベイジ、スティーブン・ティー  
アメリカ合衆国フロリダ州33458・ジュピ  
ター・レッドメイプルレイン 19646
- (72)発明者 アレント、フランシス・エックス  
アメリカ合衆国フロリダ州34953・ポート  
セントルシー・サウスウエストランスアベ  
ニュー 2060
- (72)発明者 デイビス、チャールズ・ジー  
アメリカ合衆国フロリダ州33458・ジュピ  
ター・キースロード 5806